

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Química Industrial, Economía y Proyectos



TESIS DOCTORAL

**Aspectos químico-físicos y estabilización de los aluminatos
cálcicos resultantes en la hidratación del cemento aluminatos**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

María Mercedes Pérez Méndez

Madrid, 2015

María Mercedes Pérez Méndez

TP
1982
039



* 5 3 0 9 8 5 7 7 7 0 *

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

x - 53 - 044299 - 9

ASPECTOS QUIMICO-FISICOS Y ESTABILIZACION DE LOS ALUMINATOS
CAIICOS RESULTANTES EN LA HIDRATAION DEL CEMENTO ALUMINOSO

Departamento de Química Industrial, Economía y Proyectos

Facultad de Ciencias Químicas

Universidad Complutense de Madrid

1982



BIBLIOTECA

© M^a Mercedes Pérez Méndez
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1981
Xerox 9200 XB 480
Depósito Legal: M-36702-1981

I

ASPECTOS QUIMICO-FISICOS Y ESTABILIZACION DE
LOS ALUMINATOS CALCICOS RESULTANTES EN LA -
HIDRATACION DEL CEMENTO ALUMINOSO

MERCEDES PEREZ MENDEZ

[11]

A mi madre.

IV

Deseo testimoniar mi agradecimiento al Catedrático Dr. D. Angel Vián Ortuño por sus consejos y orientaciones.

Asímismo agradezco al Dr. D. Fernando Triviño Vázquez la Dirección del trabajo así como su dedicación y apoyo.

He de expresar mi agradecimiento a los Dres. Dña. M^a Carmen Andrade y D. Tomás Vázquez por su constante y desinteresada ayuda y colaboración técnica, y a la Titulada Técnico Dña. Olga Fernandez-Peña por sus inteligentes consejos y su inestimable ayuda.

También agradezco la colaboración prestada - por los Sres. Dña. M^a Cruz Gomez, D. Francisco Pereira, D. Felipe Cantero y D. Manuel Cantero.

Finalmente, al Instituto Eduardo Torroja de la Construcción y del Cemento del Consejo Superior de Investigaciones Científicas por - los medios e instrumentación facilitados a - través de la Unidad Estructural de Investigación "Cemento y Hormigón", donde se ha desarrollado la investigación.

INDICE

	Página
I.- <u>Resumen</u>	1
II.- <u>Introducción</u>	
II.1. Antecedentes históricos del cemento aluminoso.....	4
II.2.1. Descripción de los componentes mineralógicos del cemento aluminoso anhidro.....	11
II.2.2. Descripción de los hidratos del cemento aluminoso.....	15
II.3. Alteraciones del cemento aluminoso.....	19
II.3.1. Hidrólisis alcalina.....	19
II.3.2. Conversión del cemento aluminoso hidratado.....	20
II.4. La corrosión metálica en el hormigón.....	23
II.4.1. Corrosión de armaduras en C.A.....	25
II.4.2. Métodos de protección contra la corrosión de armaduras..	26
III.- <u>Carbonatación del cemento aluminoso</u>	28
III.1. Objetivo del trabajo.....	34
IV. <u>Técnica experimental</u>	36
IV.1. Materiales empleados.....	36
IV.1.1. Cemento aluminoso anhidro.....	36
IV.1.2. Arenas. Arena normalizada de Segovia. Curva Granulométrica. Arena fabricada.....	36
IV.1.3. Agua de amasado.....	38
IV.1.4. Aditivos.....	38
IV.1.4.1. Carbonato cálcico.....	38
IV.1.4.2. Superfluidificante.....	38
IV.1.4.3. Nitrito cálcico.....	39
IV.1.5. Aceros.....	39
IV.2. Tipos de probetas. Elaboración. Curado. Medios de conservación.	40
IV.2.1. Tipos de probetas.....	40
IV.2.2. Elaboración.....	40
IV.2.2.1. Dosificación del mortero.....	43
IV.2.2.2. Formas de amasado.....	43
IV.2.2.3. Preparación de los aceros.....	44
IV.2.3. Curado.....	44

VI

	Página
IV.2.3.1. Hidratación previa.....	44
IV.2.3.2. Carbonatación.....	46
IV.2.3.3. Curados realizados.....	46
IV.2.4. Medios de conservación para ensayos específicos.....	49
IV.2.4.1. Agua de mar artificial.	49
IV.2.4.2. Disolución de sulfato cálcico.....	49
IV.2.4.3. Disolución de sulfato sódico	49
IV.3. Determinaciones químico-físicas realizadas sobre cementos, morteros y aceros.	49
IV.3.1. Determinación de la consistencia normal de la pasta pura de cemento aluminoso.....	50
IV.3.2. Determinación del principio y final de fraguado.....	50
IV.3.3. Determinación de cloruros.....	50
IV.3.4. Medida de ph.....	50
IV.3.5. Estudio de las resistencias mecánicas a flexotracción....	50
IV.3.6. Estudio de las resistencias mecánicas a compresión.....	51
IV.3.7. Técnicas instrumentales para el estudio de las fases an- hidras e hidratadas del cemento aluminoso.	51
IV.3.7.1. Espectroscopía infrarroja.....	51
IV.3.7.2. Difracción de Rayos X.....	52
IV.2.7.3. Análisis térmico.....	53
IV.3.8. Determinación de la velocidad de corrosión de las armadu- ras metálicas.	53
IV.3.8.1. Por vía gravimétrica.....	53
IV.3.8.2. Por vía electroquímica. Método de la resistencia de po- larización. Rp	54
IV.3.8.3. Determinación de las curvas Intensidad-Potencial.I-E en- el estudio de la corrosión de las armaduras.....	55
V. <u>Resultados e interpretación</u>	57
V.1. Ensayos realizados sobre el cemento.	57
V.1.1. Análisis químico por vía húmeda.	57
V.1.2. Determinación de la consistencia normal.	57
V.1.3. Determinación del principio y final de fraguado.....	60
V.1.4. Análisis del cemento anhidro por IR.	61
V.1.5. Análisis del cemento anhidro por DRX.	61

VII

Página

V.1.6. Análisis de la mezcla anhidra (80% Cem. alum.+ 20% CaCO_3) por IR	61
V.1.7. Análisis de la mezcla anhidra (80% Cem. alu.+ 20% CaCO_3) por DRX	66
V.1.8. Análisis térmico del cemento aluminoso.....	66
V.2. Análisis químico de los aceros	69
V.3. Determinación de la relación a/c idónea, en el curado a --- 80°C, desde el punto de vista de sus resistencias mecánicas. Relaciones; 0,42, 0,44, 0,46.....	69
V.4. Utilización de un superfluidificante sobre el cemento alumi noso tratado a 80°C durante su hidratación.....	71
Relación 0,40; 1°/oo; 1°/500; 1%. Resistencias mecánicas..	74
Relación 0,38; 1°/oo; 1°/500; 1%. Resistencias mecánicas..	75
V.5. Estudio del efecto de la temperatura sobre la hidratación-- en función del tiempo.....	76
V.5.1. Estudio por espectroscopía de los compuestos formados....	77
V.5.2. Difractogramas de Rayos X de muestras curadas con trata-- miento térmico durante su hidratación.....	81
V.5.3. Resistencias mecánicas a flexotracción y compresión. Pro betas de mortero 1; 3 hidratadas durante 28 días a 20°C, - 40°C, 60°C y 80°C.....	83
V.6. Efecto del CO_2 sobre el cemento aluminoso tratado termica-- mente durante su hidratación; estudio de la relación tiempo de tratamiento/formación de compuestos.....	85
A/ Probetas hidratadas durante un periodo de 28 días.....	85
V.6.1. Espectros de IR.....	85
V.6.2. Difractogramas de RX.....	91
V.6.3. Resistencias mecánicas a flexotracción.....	93
V.6.4. Resistencias mecánicas compresión	95
B/ Probetas hidratadas durante periodos de tiempo cortos; - 3 horas, 6 horas y 24 horas.....	98
V.6.5. Espectros IR.....	100
V.6.6. Difractogramas de las muestras.....	107
V.6.7. Resistencias mecánicas de probetas de mortero 1; 3 de ce mento aluminoso tratado termicamente durante su hidrata-- ción a edades cortas y posteriormente carbonatadas con--- CO_2	114

VIII

	Página
V.7. Estudio del efecto del CaCO_3 añadido al cemento anhidro, --- hidratación térmica y posterior carbonatación.....	121
A/ A edades de hidratación de 28 días.....	121
V.7.1. Espectros IR.....	121
V.7.2. Estudio de las resistencias mecánicas de probetas conte-- niendo CaCO_3 hidratadas durante 28 días a 20°C y 60°C	133
V.7.3. Resistencias mecánicas a flexotracción de probetas con -- CaCO_3 hidratadas durante 28 días a 20°C y 60°C y carbona- tadas a 20°C y 60°C , durante 3 días.....	134
V.7.4. Resistencias mecánicas a compresión de probetas con CaCO_3 hidratadas durante 28 días a 20°C y 60°C y carbonatadas a 20°C y 60°C , durante 3 días.....	135
B/ Probetas hidratadas durante periodos cortos de tiempo: - 3 horas, 6 horas y 24 horas	137
V.7.5. Espectros IR de las muestras con CaCO_3 hidratadas durante periodos cortos de tiempo.....	137
V.7.6. Difractogramas de las probetas con CaCO_3 hidratadas duran- te periodos de tiempo cortos a 60°C y 80°C y carbonatadas a continuación a las mismas temperaturas.....	144
V.7.7. Resistencias mecánicas de probetas con CaCO_3 hidratadas - durante periodos cortos de tiempo con adición posterior - de CO_2 gaseoso.....	148
V.8. Comportamiento de las resistencias mecánicas obtenidas en - diferentes disoluciones agresivas de las fases hexagonal, - cúbica y cúbica carbonatada, conservadas durante 8 meses...	155
V.9. Evaluación de la corrosión de las armaduras metálicas.....	162
V.9.1. Ensayos en condiciones naturales de conservación.....	162
V.9.2. Trazado de curvas potenciodinámicas.....	167
V.9.3. PH de las aguas de conservación.....	171
V.9.4. Cloruros de las probetas conservadas en agua de mar.....	172
V.9.5. Resistencias mecánicas de las probetas con $(\text{NO}_2)_2\text{Ca}$	173
V.9.6. Espectros IR y RX de las probetas utilizadas en los ensa- yos de corrosión.....	175
VI. <u>Discusión.</u>	
VI.1. Formación de compuestos.....	177
VI.2. Resistencias mecánicas.....	187
VI.3. Corrosión de las armaduras.....	193

IX

	Página
VII. <u>Conclusiones</u>	196
VIII. <u>Bibliografía</u>	199
IX. <u>Anejos</u> : I, II, III	
I; Norma española del cemento aluminoso en hormigón armado, - según EH-80.	
II; Fabricación de la nueva arena para la fabricación de pro - etas de 1x1x6 cm.	
III; Identificación por análisis IR de las especies presentes - en el cemento aluminoso hidratado y carbonatado.	

I. RESUMEN

Desde que el cemento aluminoso, cuya obtención se basa en la fusión de bauxita y caliza, fué patentado en Francia en 1908, por Cementos Lafarge, se ha demostrado que presenta unas propiedades excepcionales que lo hacen idóneo, si nó indispensable, para ciertas aplicaciones. Tales propiedades son, fundamentalmente, el desarrollo de elevadas resistencias mecánicas en las primeras edades de hidratación, posibilidad de hormigonar en tiempo frío, una gran resistencia química al agua de mar y a los sulfatos, -- propiedades refractarias, etc...

Una de las principales aplicaciones es la fabricación de hormigones refractarios para temperaturas máximas de 1350°C ---- 1450°C, cuando el cemento contiene un 40% de Al_2O_3 , y de 1550°C-1800°C cuando se trata de cemento aluminoso blanco con un contenido en alúmina del 50 al 80%. El cemento aluminoso fabricado para tal fin, recibe también el nombre de cemento aluminoso con alto contenido en alúmina o refractario.

El cemento aluminoso del tipo fundido, con un 40% de alúmina ha sido ampliamente utilizado con gran éxito en la construcción, hasta que ciertas alteraciones fueron observadas en algunas obras construidas con hormigón de este tipo, manifestándose importantes pérdidas de resistencias mecánicas. Las causas de tales deterioros han sido ampliamente estudiadas, atribuyéndose la principal a la "conversión" de los aluminatos cálcicos hidratados exagonales en hidratos cúbicos, con disminución de las resistencias mecánicas. Esta conversión es favorecida por la utilización de una relación a/c superior a la fijada por las normas, y conocida como "relación a/c crítica", y por el efecto negativo del aumento de la temperatura.

De ahí que la estabilización del cemento aluminoso, desde el punto de vista estructural, sea un tema del máximo interés para los fabricantes y estudiosos de dicho cemento.

En 1974 fué presentado en el Symposium de la Química del Cemento, celebrado en Moscú, un trabajo de los investigadores españoles Vázquez-Triviño-Ruiz de Gauna (1), sobre la carbonatación del cemento aluminoso. En él, se explica a fondo el mecanismo de la reacción de carbonatación de las fases hidratadas del cemento y preconiza la estabilización del aluminoso mediante tal método.

En el último Symposium, celebrado en París en Julio de 1980, se suscitó un debate sobre la carbonatación de los aluminatos -- cálcicos del cemento aluminoso hidratado. Cuestiones sobre la durabilidad, estabilidad y Ph de las fases carbonatadas, quedaron sin responder.

El presente trabajo es una primera respuesta a una parte de estas cuestiones. Se estudia el comportamiento de mortero 1:3 -- con relación a/c = 0'42 de cemento aluminoso carbonatado, utilizando caliza y CO_2 gaseoso como agentes carbonatantes. Durante la hidratación y carbonatación se emplean temperaturas superiores a los 30°C (40° , 60° y 80°C), a fin de obtener la fase cúbica hidratada C_3AH_6 y evitar la conversión $\text{CAH}_{10} \rightarrow \text{C}_3\text{AH}_6$, tan perjudicial para este tipo de cemento. Mediante la carbonatación -- con CO_2 se consiguen fases termodinámicamente estables, que van acompañadas de un aumento considerable de las resistencias mecánicas. A su vez la adición de caliza produce una carbonatación -- que permite obtener resistencias mecánicas aún superiores.

Se estudia además el efecto del tiempo de curado (hidratación y carbonatación) en el desarrollo de resistencias mecánicas. Y así, se determinan como edades de tratamiento óptimas -- aquellas en las que los tiempos de hidratación fueron mínimos para la total aparición de la fase cúbica, es decir: 3 horas a -- 80°C y 6 horas a 60°C . La carbonatación posterior hasta una edad total de 24 horas, desde el final del amasado, permite la obtención de resistencias mecánicas del orden del 80% de las obtenidas tras 28 días de hidratación a la misma temperatura. Ello es--

débito a que durante las primeras horas, la probeta, en estado-- "semitástico", es capaz de adquirir rápidamente el estado final, antes que otra probeta cuya estructura es más rígida.

El comportamiento de tales fases frente al ataque químico -- de medios agresivos, tales como el agua de mar, disoluciones saturadas de CaSO_4 y disoluciones de Na_2SO_4 , es asimismo estudiado hasta una edad de 8 meses, mostrando un comportamiento aceptable. La prolongación de estos ensayos hasta edades superiores será motivo de estudio en el próximo futuro.

Por último se ha evaluado la evolución de la intensidad de corrosión de las armaduras metálicas embebidas en las fases a estudiar, así como su pH y efecto sobre la misma de un superfluidificante. Tales pruebas han puesto de manifiesto que el efecto de la carbonatación sobre el acero negro no ha resultado tan negativo como era de esperar, pues se comporta igual o mejor que el -- acero galvanizado. La solución que en los presentes ensayos parece idónea es la adición de $(\text{NO}_2)_2 \text{Ca}$.

Es de destacar que las breves edades de curado, 24 horas, -- suponen un ahorro de tiempo y energía, y por lo tanto, una apreciable economía del proceso.

Todo ello permite afirmar la estabilidad y buen comportamiento de las fases estables, carbonatadas, del cemento aluminoso.

II. INTRODUCCION

II.1. Antecedentes históricos del cemento aluminoso.

Las primeras patentes de lo que después sería el cemento -- aluminoso, aparecen a finales del siglo XIX, si bien muchos fueron los investigadores que anteriormente habían trabajado en la química de los aluminatos cálcicos (2); así en 1848 Ebelman (3) y en 1856 Saint-Caire Deville (4), sintetizaron aluminatos cálcicos calentando mezclas de alúmina y cal o marmol. Este último -- anunció, además de las propiedades hidráulicas del aluminato monocalcico, sus propiedades como material refractario. En 1856, -- Winkler (5) publicó datos sobre las propiedades hidráulicas de -- los aluminatos.

En 1869, Michaelis (6) estudió las propiedades del fraguado y endurecimiento de los aluminatos cálcicos menos básicos. --- Schott (7), años más tarde, demostró las elevadas resistencias -- que poseían tales compuestos.

En 1882 aparece la primera patente, de origen alemán, ----- Le Roth (8) patentó la obtención de un cemento, calcinando bauxita con materiales silíceos y cal.

En 1888, surge una patente inglesa (9) para la fabricación de un cemento de cal-bauxita. Los autores moldearon ladrillos -- con la mezcla y los cocieron para más tarde triturarlos con escorias granuladas de alto horno. Pretendían obtener un cemento, --- del tipo del portland pero más barato.

En el año 1853, la Sociedad Francesa para el Desarrollo de la Industria Nacional, se había enfrentado con serios problemas, ante los daños sufridos por las estructuras de cemento portland en ciertos terrenos y en el agua de mar, por lo que había convocado un premio a la solución correcta. En 1890, el problema se -- acentúa cuando las obras de hormigón del ferrocarril P.L.M., en-

el sur de Francia, sufren también un ataque del mismo tipo. Es-- Jules Bied (10) quien en 1898 determina que tales daños provie-- nen del ataque químico de los sulfatos existentes en los terre-- nos y en agua del mar. Basándose en la idea que Vicat dio en --- 1846, según la cual, un cemento cuya relación $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) / (\text{CaO} + \text{MgO})$ fuese superior a la unidad, sería resistente a los sulfatos (11), llega finalmente en 1908, mediante sus investigaciones en los la-- boratorios de la Sociedad J. y A. Pavin de Lafarge, a patentar - un método para la producción comercial de cemento con alto conte-- nido de alúmina, fundiendo bauxita y cal y otro material aluminu-- so y ferruginoso de bajo contenido en sílice, con CaO en propor-- ciones aproximadas a la fórmula $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$.

En 1913 comienza la producción en serie de cemento aluminu-- so, realizando el Gobierno Francés ensayos de investigación para-- lellos a los de la Compañía Lafarge. La fabricación se puso en -- marcha en horno de cubilote, saliendo, finalmente, el producto - al mercado en 1918-1920.

El cemento obtenido resultó ser idóneo frente al ataque quí-- mico producido por los sulfatos, de acuerdo con los resultados-- dados por Féret (12) en 1922, pertenecientes a ensayos de diez-- años y Touché (13) en 1926, quien hizo estudios de hormigón de-- cemento aluminoso en un área rica en sulfatos, introduciendo, -- además, en las propias probetas anhidrita o yeso.

Además, el cemento aluminoso presentaba:

- Un aumento de resistencias mecánicas, muy superior al de-- los cementos portland.
- Posibilidad de hormigonar en tiempo frío.
- Fabricación de hormigones refractarios para temperaturas-- de hasta 1350-1450. (14).

Una mención especial ha de hacerse de Spackman, de USA, --- quien en 1902 ya había sintetizado aluminatos a escala de labora-- torio y semi-industrial en horno vertical (15), interrumpiendo--

sus trabajos por interferir con los de Bied. Posteriormente, ---- Spackman propuso el uso del aluminato monocálcico (C_3A) como aditivo para la cal, cemento natural o yeso para acelerar el endurecimiento y aumentar la resistencia de estos materiales.

En 1918, Bates (17) sintetizó los aluminatos, llegando a la conclusión de que sólo dos aluminatos del sistema cal-alúmina, CA (\times) y C_3A_5 , formaban cementos de interés práctico, mientras que los más básicos, C_5A_3 y C_3A , reaccionan enérgicamente con agua y fraguan demasiado rápidamente para su uso.

También Sheperd, Rankin y Wright (18) han estudiado el sistema cal-alúmina-sílice.

En Francia surgieron problemas en los años 1920 al emplear agua de mar como agua de amasado del cemento aluminoso, debido al efecto retardador, que ejercen sobre el desarrollo de las resistencias mecánicas los cloruros de sodio, potasio, magnesio y calcio.

En 1926, la estructura de un puente de hormigón de cemento aluminoso resultó deteriorada por efecto de la hidrólisis alcalina, mecanismo que se detalla en el apartado II.3.1.

Como consecuencia de casos de deterioro a largo plazo de estructuras de cemento aluminoso bajo agua, surgidos, en 1934 apareció en Francia la publicación de una Orden Ministerial, "Circular Schwartz". En ella, se restringe el empleo del cemento aluminoso a casos de ingeniería civil muy concretos, previa justificación, y obtención de aurotización Ministerial directa.

En 1970 (19), después de intensivos estudios de la Sociedad-Lafarge, en busca de las causas de tales deterioros y de sus soluciones, aparece una nueva Circular Ministerial, "Circular Vasseur", donde, según los estudios realizados, se dan normas muy concretas

para la buena puesta en obra y buen comportamiento de las obras--
realizadas con hormigón de cemento aluminoso. La principal norma--
es la fijación de una relación a/c igual o inferior a 0'4 (14).--

En Alemania, durante los años 1961-1963, tuvo lugar en Bavie
ra una serie de hundimientos de edificios construidos con hormi--
gón de cemento aluminoso. Naumann y Baumel (20) y Rhem (21), rea--
lizaron un informe en profundidad, demostrando que los fallos re--
sultaron de la corrosión de las armaduras metálicas pretensadas,--
ya que el cemento aluminoso alemán, que proviene de una escoria--
aluminosa, difiere del cemento fundido en el contenido en sulfu--
ros. Los sulfuros, en presencia de humedad, pueden provocar la co--
rrosión localizada en el acero de las armaduras y además es cono--
cido su efecto inhibidor sobre la recombinación del hidrógeno ató--
mico, lo que los hace ser un agente acelerante de la fragilizae--
ción por hidrógeno de los aceros (22).

A partir de los primeros hundimientos, en 1962, se retiraron
todas las referencias al cemento aluminoso para hormigón armado y
pretensado en Alemania (23) en cláusulas de códigos, por lo que,--
su uso requiere procedimientos especiales. Lo mismo ocurre en No--
ruega y Dinamarca. En Suecia, Finlandia y Hungría, el uso del ce--
mento aluminoso está prohibido en estructuras.

En Australia no existen restricciones oficiales para el uso--
del cemento aluminoso, pero su empleo es muy escaso. En Likewise,
es empleado para trabajos de reparación y para fines refractarios,
sólo muy raramente en estructuras.

En Japón no existen normas de empleo del cemento aluminoso,--
si bien desde hace años no ha sido usado en estructuras, por los--
problemas prácticos que plantea.

En EE UU, no existe mención al cemento aluminoso en el Códig--
o de la Construcción. La situación es similar en Suiza y Holanda.

En Inglaterra, el cemento aluminoso tuvo un considerable au-
ge después de la Segunda Guerra Mundial. En 1963, se publicó una-
Guía Práctica para la fabricación del cemento aluminoso (24), edi
tada por el Institute of Structural Engineers. En ella, se da im-
portancia al uso de las relaciones a/c correctas. En 1965, se re-
conoce oficialmente un Código Práctico CP-116 (25).

En 1972, se publicó un nuevo Código Práctico CP-110, reafir-
mando la importancia de la relación a/c.

En 1973 y 1974, tienen lugar hundimientos en tres construc-
ciones realizadas con cemento aluminoso, la sala de un colegio en
Londres, varias vigas en la Universidad de Leicester, el techo de
la piscina de otro colegio en Londres. Como consecuencia, en In--
glaterra son retiradas las referencias al cemento aluminoso del--
CP-110, y el cemento no se estima satisfactorio para la fabrica-
ción de hormigón de construcción, cesando al mismo tiempo su pro-
ducción.

En 1973, vuelve a aparecer otro CP-116, dando nuevas direc-
trices basando los cálculos de estructuras en las resistencias mí
nimas, obtenidas después de la transformación de los hidratos exa
gonales en cúbicos.

En 1974, (26), se publica una segunda enmienda, donde el Go-
bierno Inglés no considera el cemento aluminoso satisfactorio pa-
ra diseños, según los códigos en práctica: sin embargo, lo consi-
dera útil para el uso de bloques de chimeneas, juntas y reforza-
mientos, ya que su resistencia a los ácidos y propiedades refrac-
tarias, no están afectadas de tal enmienda.

El Comité Europeo del Hormigón, CEB, en sus Recomendaciones-
Internacionales para el Diseño y Construcción de Estructuras de -
Hormigón (27), de 1970, determina que debe haber una justifica-
ción para la utilización del cemento aluminoso, requiriendo la --
aceptación de una persona autorizada para emplearlo en casos en--

que se exige un cemento para ser utilizado en medios agresivos---
(agua de mar, sulfatos).

En 1978, el CEB publicó el Código Modelo que indica a los --
usuarios la aplicación de sus Normas Nacionales; si bien, en un--
Apéndice hace referencia al cemento aluminoso, prohibiendo su uso
para piezas que soporten carga.

En España, actualmente, el uso formal del cemento aluminoso-
en hormigón armado está restringido, en parte debido a algunos --
fallos ocurridos en estructuras construidas con este tipo de ce--
mento, en parte debido a otras causas, tales como:

- a/ El encarecimiento del propio cemento.
- b/ Una mejora en la calidad de los cementos portland, en es-
pecial, durante las primeras edades, unido a la posibili-
dad de acelerar sus resistencias mecánicas mediante trata-
miento térmico.
- c/ Efecto en la construcción de la actual crisis económica.-

Existen normas concretas para su utilización en hormigón ar-
mado (28). Tales normas, que se adjuntan en el Anejo I, hacen re-
ferencia a la elección de los materiales en la fabricación de hor-
migones, equipos y útiles de trabajo, dosificación, puesta en ---
obra del hormigón, curado, cálculo y proyecto. El control de la--
relación a/c no superior a 0'4; el control de la temperatura, no-
superando los 30°C; y la prohibición del empleo de álcalis, son--
los puntos más importantes.

El empleo del cemento aluminoso está prohibido en la fabrica-
ción del hormigón pretensado (29).

(*) Se representan normalmente los diferentes aluminatos de manera esquemática, conforme a su uso corriente en la industria de los conglomerantes hidráulicos, utilizando las abreviaciones siguientes.

C=CaO

S=SiO₂

A=Al₂O₃

H=H₂O

F=Fe₂O₃

f=FeO

c=CO₃

II.2.1. Descripción de los componentes mineralógicos del cemento aluminoso anhidro.

Muchos son los autores, (2), (11), (30), (31), (32), (33),-- (34), (35), (36), (37), (38), (39), que han identificado a los -- principales constituyentes del cemento aluminoso anhidro como CA, $C_{12}A_7$, ferrito o wüstita cristalizada, C_2AS , β - C_2S y una fase cuaternaria conocida como "pleochroita".

A continuación, se describen por separado tales componentes mineralógicos.

Aluminato monocálcico, CA.

El aluminato monocálcico es el componente mayoritario del cemento aluminoso y el principal responsable de sus propiedades.

Se hidrata más lentamente que los aluminatos más básicos, si bien adquiere rápidamente altas resistencias mecánicas en morteros y hormigones.

El CA es monoclinico pero sus cristales son pseudohexagonales. Fundamentalmente, está constituido por tetraedros AlO_4 unidos entre sí por iones Ca^{+2} , con estructura pseudohexagonal, similar a la de la β -tridimita, deformada por las distorsiones que produce el gran tamaño de los iones Ca, que ocupan los huecos de la red. Existen tres tipos de iones calcio, dos de los cuales están coordinados por 6 átomos de oxígeno, distancias $CaO=2'31$ ----- $2'72$ Å, el tercer calcio está rodeado por 9 oxígenos, distancias $CaO=2'36-3'17$ Å. De estos 9 oxígenos, 6 (cada uno compartido por 2 calcio), forman un octaedro deformado, dando una cadena continua. Los tres oxígenos restantes, se encuentran en un plano perpendicular a la cadena de las distancias Ca-O mayores. (11).

El ión Al, aparece con coordinaciones tetraédrica y octaédrica.

El CA posee una estructura ortorrómbica metastable que cambia gradualmente, al calentar, hacia otra monoclinica, estable a altas temperaturas. El cambio de ortorrómbica a monoclinica, se supone que ocurre en dos etapas (40).

El CA funde incongruentemente a CA_2 y fase líquida a $1602\pm 5^\circ C$.

Puede introducir Fe_2O_3 en su red, formando disoluciones sólidas.

$C_{12}A_7$

Este compuesto, aparece en el clinker del cemento aluminoso en pequeñas proporciones; normalmente, no pasa del 10%.

Fragua muy rapidamente y tanto más si hay álcalis presentes, lo que no es beneficioso para el cemento.

El $C_{12}A_7$, a altas temperaturas (41), absorbe humedad atmosférica, que ocasiona variaciones en la red. Dicha absorción de agua es reversible en un amplio margen de temperaturas. Roy y Roy (42) determinaron que en condiciones ambientales, el $C_{12}A_7$ no es anhidro sino un hidrato de fórmula próxima a $C_{12}A_7H$. Por otro lado, Nurse, Welch y Majumdar (43) afirmaron que, en condiciones ambientales, no puede prepararse anhidro.

El $C_{12}A_7$ funde incongruentemente a $1390^\circ C$ en aire húmedo y a $1374^\circ C$ en atmósfera con argon seco, a CA y fase líquida.

En atmósfera seca puede tomar iones Fe^{+3} en su red. También puede tomar Ti^{+4} , en cantidades insignificantes. Si capta fluor, aparece como $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ (44)

CA_2

El bialuminato cálcico, se forma en el clinker del cemento -

aluminoso cuando la relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ es relativamente elevada, o cuando existen heterogeneidades químicas en el proceso de fusión. El CA_2 aparece en cantidades apreciables en ciertos cementos blancos aluminosos.

Funde incongruentemente a CA_6 y a fase líquida a 1789°C . Como los otros aluminatos, puede introducir Fe^{+3} en su estructura formando disoluciones sólidas.

El CA_2 se hidrata muy despacio, tanto que, en el pasado llegó a pensarse que era hidráulicamente inerte a temperatura ordinaria, en estado puro. Buttler y Taylor (45) demostraron que el CA_2 reaccionaba, aunque lentamente, incluso con agua a 5°C , y que la reacción se aceleraba a temperaturas superiores y a pH elevados. Una vez que la reacción ha comenzado, puede autoacelerarse, debido al hecho de que la velocidad de hidratación del CA_2 aumenta en razón directa a la concentración de productos hidratados formados (46). Por lo tanto, la hidratación del CA_2 , se acelera en presencia de CA , de ahí que la relación CA/CA_2 , sea decisiva para la obtención de unas resistencias mecánicas óptimas (47).

$\beta\text{-C}_2\text{S}$

El silicato bicálcico, que es un constituyente habitual en el cemento portland, aparece en el clinker del cemento aluminoso cuando la concentración de SiO_2 presente, es menor de un 5%.

Su aspecto en el microscopio es de pequeños granos redondeados.

Su reacción con el agua, lenta, no da resistencias al hormigón en edades tempranas (2).

La gran bibliografía existente sobre este compuesto nos hace no añadir nada más en el presente trabajo.

C₂AS

La gehelenita o sílico aluminato bicálcico, aparece como --- constituyente normal en los cementos aluminosos, cuando en estos existe un mayor contenido en sílice que el necesario para la formación del silicato bicálcico. Recientes estudios en el sistema--- CaO-Al₂O₃-SiO₂-FeO₂, han demostrado que existe una concentración de SiO₂, con la cual se forma gran cantidad de gehelenita, y que dicha concentración de sílice es mayor cuando no hay hierro presente, es decir, en el sistema CaO-Al₂O₃-SiO₂ (48). La existencia de un límite máximo de SiO₂ es importante, ya que por debajo de este tope, se está consumiendo una cantidad de alúmina, necesaria para la formación del CA, en la formación de la gehelenita, disminuyendo así la actividad hidráulica. El límite práctico de sílice es del 6% ya que en ausencia de hierro, tiene un valor del 10%(49)

Compuestos que contienen hierro.

Existen también en el cemento aluminoso los óxidos ferroso y férrico y ferrito-aluminatos.

El óxido ferroso, wüstita, puede aparecer en el cemento aluminoso libre, cristalizado (32), como fase intersticial de una gran reflectividad; o bien, combinado, formando parte del componente fibroso o pleochroita (del que se habla más adelante).

El óxido férrico contribuye en su mayor parte a la formación de alumino-ferritos cálcicos, de composiciones intermedias entre C₂A y C₂F, siendo su fórmula general C₂(A_{1-x}, F_x), en donde x puede variar entre 1 y 0.33.

En 1978, Boikova (50) ha estudiado la distribución de iones Fe⁺³ en la estructura de los alumino-ferritos cálcicos, determinando que tales iones ocupan posiciones tetraédricas u octaédricas dependiendo de la cantidad de Al⁺³ presente en la solución sólida. La distribución de iones Fe⁺³ en la estructura determina --

los defectos del cristal y por lo tanto su actividad hidráulica-- en los cementos.

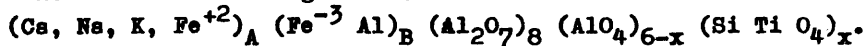
Estudios recientes en el sistema $C_2F-C_2A-SiO_2$ (51), demuestran que los aluminos-ferritos cálcicos, pueden captar muy poca sílice en su estructura.

El óxido férrico presente en el cemento aluminoso, se introduce en las estructuras de los aluminatos cálcicos CA , CA_2 , $C_{12}A_7$, formando soluciones sólidas.

Pleochroita.

Este compuesto se detecta con intensidad en los clínkeres -- del cemento aluminoso que contienen cantidades apreciables de óxidos ferroso y férrico.

Mucho se ha especulado acerca de la composición de este compuesto cuaternario, (52), (53), (54), (55); si bien, la última -- fórmula propuesta se atribuye a Midgley (56), que en 1979, demostró que cada uno de los cristales de pleochroita tomados de una -- misma muestra, poseen composición diferente, y que la media de éstas es diferente de unas muestras a otras, pero todas ellas caen dentro de la fórmula general:



Los valores propuestos son, para $A=28$ y $B=13$.

II.2.2. Descripción de los hidratos del cemento aluminoso.

La hidratación del cemento aluminoso ha sido ampliamente estudiada. Steinour (57), en 1951, publicó sus trabajos sobre el -- sistema $CaO-Al_2O_3-H_2O$.

Investigadores como Assarson (58), Brocard (59), D'Ans y Eick (60), Wells y Carlson (61), Lea (11), Robson (2) y Talaber (62), -- entre otros muchos, han contribuido a esclarecer el mecanismo de-

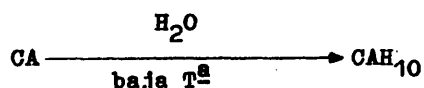
la hidratación.

Atendiendo a la naturaleza de los productos de hidratación--
formados, puede hacerse una clasificación en: Aluminatos cálcicos
hidratados, hexagonales y cúbicos, hidróxido de aluminio, sílico-
aluminatos de calcio hidratados.

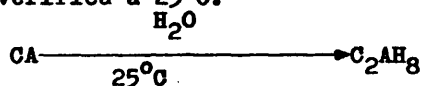
Aluminatos cálcicos hidratados hexagonales.

A este grupo pertenecen los siguientes hidratos: CAH_x , C_2AH_8 ,
 C_4AH_{13-19} .

Son metaestables a temperatura ordinaria. El CAH_{10} , es el ---
principal producto de hidratación del cemento aluminoso a tempera-
tura ordinaria, porque es el producto de hidratación del CA a di-
cha temperatura.



El C_2AH_8 aparece en etapas más avanzadas de la hidratación--
del cemento aluminoso, bien por conversión del CAH_{10} o de los fe-
rritos hidratados, bien directamente de la hidratación del CA ---
cuando ésta se verifica a $25^{\circ}C$.



La cantidad de CAH_{10} o C_2AH_8 , obtenida como producto de hi-
dratación, depende de la temperatura y del tipo de cemento. La---
concentración de CAH_{10} aumenta al disminuir la temperatura.

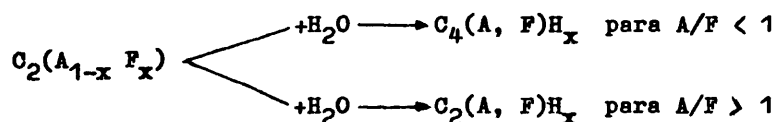
La hidratación del $C_{12}A_7$ a $20^{\circ}C$, conduce a la formación de--
 C_2AH_8 .

Tanto en la hidratación del CA (63), (64), como en la del---
 $C_{12}A_7$ (65), tiene lugar, primeramente, la disolución de las fases
anhidras, seguida de la presipitación de los hidratos. La disolu-
ción del $C_{12}A_7$ es mucho más rápida que la del CA, lo que explica-

su enorme hidraulicidad y su rápido fraguado.

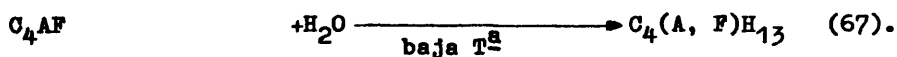
El C_4AH_{19} aparece como primer producto en la hidratación del CA si la formación de núcleos es lenta, comparada con la velocidad de disolución del anhidro (11).

La hidratación de los ferritos (66) da lugar a la formación de



dependiendo de la relación A/F.

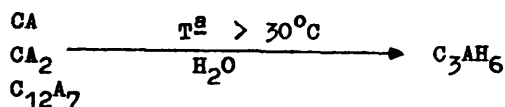
Y el C_4AF cuando se hidrata a baja temperatura, se transforma en



Aluminatos cálcicos hidratados cúbicos C_3AH_6 .

Los aluminatos cúbicos hidratados son las únicas fases estables a temperatura ambiente en el sistema $CaO-Al_2O_3-H_2O$.

El C_3AH_6 se obtiene como producto directo en la hidratación del CA, CA_2 y $C_{12}A_7$, cuando la temperatura es superior o igual a aproximadamente $30^\circ C$. También se forma como producto de la conversión del CAH_{10} y del C_2AH_8 por efecto del envejecimiento y de la temperatura.



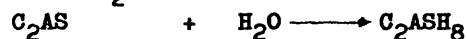
Cuando la hidratación del aluminio-ferrito tiene lugar a temperaturas elevadas ($80^\circ C$), se produce el correspondiente hidrato-cúbico (67).



Siendo la aparición de dicho hidrato favorecida por relaciones a/c bajas.

Silicoaluminatos cálcicos hidratados C_2ASH_8

La estratlingita, C_2ASH_8 , se obtiene como producto de hidratación de la gehlenita (C_2AS).

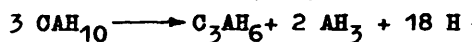


La C_2ASH_8 puede provenir, también, de la hidratación del C_2S de la disolución rica en alúmina del cemento (11). Midgley ha estudiado (68) su formación a partir del CAH_{10} y del CSH , producto secundario de la hidratación del β - C_2S .

Hidróxido de aluminio AH_3

Es detectado en las primeras edades de hidratación del cemento aluminoso, en forma de gel (69). Evoluciona rápidamente hacia la forma cristalina de gibbsita (γ - $Al(OH)_3$), con o sin etapas intermedias de bohemita (γ - $AlO(OH)$), y/o bayerita (α - $Al(OH)_3$).

Aparece directamente en la hidratación del CA_2 y como producto de reacción de la conversión de los hidratos hexagonales en aluminatos cálcicos más básicos, según las reacciones:



Gel de tobermorita

La hidratación del β - C_2S conduce a la formación de gel de tobermorita, según la reacción:



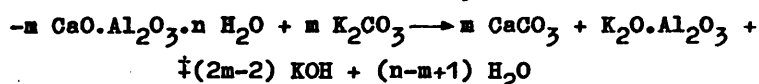
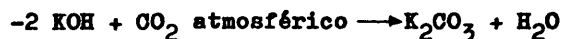
Reacción de sobra conocida, donde n varía entre 1 y 2, que también tiene lugar en el cemento portland.

II.3. Alteraciones del cemento aluminoso.

Las alteraciones principales que puede sufrir el cemento aluminoso son dos: la hidrólisis alcalina y la reacción de conversión que tiene lugar entre sus hidratos. A continuación se detallan ambas, con el fin de llegar a entender su solución y estabilización.

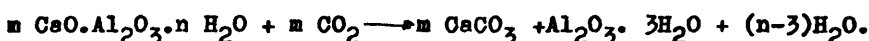
II.3.1. Hidrólisis alcalina.

La hidrólisis alcalina es una de las alteraciones sufridas por el cemento aluminoso y se manifiesta por la aparición de manchas oscuras en su superficie seguido de grietas superficiales y descascarillados. La parte de mortero que está debajo de tales descascarillados aparece pastosa con un espesor al principio delgado que aumenta con el tiempo (70). A menudo, la superficie a todo lo largo se recubre con manchas blanquecinas o eflorescencias. Tal fenómeno está producido por la presencia de álcalis solubles en agua, que por capilaridad, debido a la porosidad del hormigón, salen a la superficie y reaccionan con el CO_2 de la atmósfera formando carbonatos, que al evaporarse el agua, cristalizan en la superficie. Las reacciones que tienen lugar son:



El hidróxido alcalino se carbonata atacando a los aluminatos cálcicos existentes en el cemento, formándose CaCO_3 y el correspondiente aluminato alcalino, que se hidroliza liberando alúmina hidratada y regenerándose nuevamente el hidróxido alcalino. Este, que aparece finalmente, puede volver a atacar una nueva cantidad de aluminato constituyendo una reacción en cadena.

En definitiva, según Stiglitz (70), la reacción alcalina no es sino una reacción, en cierto modo catalítica, donde los álcalis actúan como vehículo; sin su intervención, podría ser descrita como un ataque por parte del CO_2 atmosférico y la reacción total sería la suma de las reacciones anteriores:



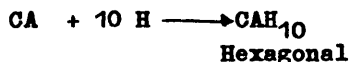
Contrariamente a lo que ocurre en la hidrólisis alcalina, -- donde el CO_2 actúa por medio de los carbonatos alcalinos, la carbonatación directa de los aluminatos por el CO_2 , siempre tiene un efecto de aumento de las resistencias mecánicas.

Una de las recomendaciones existentes en todas las normas de utilización del cemento aluminoso es el empleo de arenas exentas de álcalis.

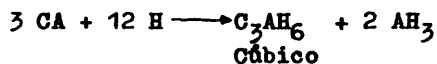
II.3.2. Conversión del cemento aluminoso hidratado.

Como ya dijimos anteriormente, el principal constituyente mineralógico del cemento aluminoso es el aluminato monocálcico CA.

Su hidratación en condiciones de consistencia normal a temperaturas inferiores a los 25°C , da lugar a la formación del aluminato cálcico decahidrato, que cristaliza en el sistema hexagonal, según la reacción:

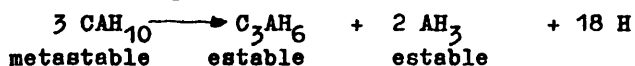


A temperaturas superiores a aproximadamente 30°C , la hidratación del aluminato monocálcico da lugar a la formación del aluminato cálcico hexahidrato cúbico, acompañada de alúmina hidratada libre, siguiendo la ecuación:



El decahidrato formado en primer lugar es metastable y por efecto de la temperatura y de la humedad relativa, espontáneamente en horas o días, o a lo largo de los años de vida del hormigón,

se convierte en el aluminato hexahidrato cúbico, fase estable, de acuerdo con el esquema:



Esta es la reacción de "conversión", específica de los cementos aluminosos. Se define como grado de conversión a la relación:

$$\frac{\text{Peso de C}_3\text{AH}_6}{\text{Peso de C}_3\text{AH}_6 + \text{Peso de CAH}_{10}} \times 100 = \text{Grado de conversión \%}$$

(71), (72), (73).

Teychenne (74) ha realizado estudios sobre la influencia de la temperatura y la relación a/c sobre el grado de la conversión a lo largo del tiempo, hasta un máximo de 8 años y medio.

Dicha reacción va acompañada de caída de resistencias mecánicas. La figura 1 muestra la curva típica de las resistencias mecánicas de un hormigón de cemento aluminoso en función del tiempo.

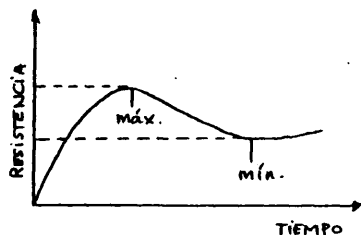


FIGURA 1. Curva de las resistencias típicas del Cemento aluminoso en función del tiempo, expresado en escala logarítmica.

Distintos autores (75) atribuyen la disminución de las propiedades mecánicas a tres causas diferentes:

-Menor superficie específica del aluminato hidratado cúbico; teoría defendida por Lehmann y Leers (76).

-Recristalización del gel de alúmina: teoría aceptada por --

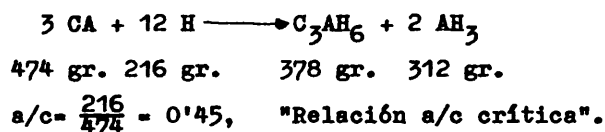
Carlson y Wells (36) y Lea (11).

-Aumento de la porosidad y liberación de agua que acompaña---
a la conversión: teoría aceptada por Neville (77), Mehta---
(78) y Lafuma (79).

En efecto, en la conversión se liberan 18 moléculas de agua, cantidad que supone el 60% del agua combinada en el CAH_{10} , la separación del agua eliminada en la reacción, hace que la porosidad aumente (70).

Lafuma indica que una puesta en obra correcta del hormigón--- puede evitar el desarrollo de la reacción y con ello, la caída de resistencias.

Para evitar la aparición del agua libre después de la hidratación directa del aluminato monocalcico puro a cúbico, el agua--- de masado debe ser, como máximo, la que corresponde a una relación a/c = 0'45, según la estequiometría de la reacción:



La misma relación es válida para evitar la presencia de agua libre en la transformación de hexagonal a cúbico, ya que los hidratos finales formados son los mismos.

La cantidad límite de agua a utilizar, ha sido definida por Alegre (80) como relación a/c crítica".

Lógicamente, con la relación "a/c crítica" no se verifica la hidratación completa de la fase anhidra a fases hexagonales. Un--- 60% del CA se mantiene anhidro, hidratándose tan sólo el 40%. En--- este caso, si la reacción de conversión tiene lugar, las 18 moléculas de agua liberada, serán absorbidas por parte del aluminato---

cálcico sin hidratar, pudiendo dar, bien la fase hexagonal CAH_{10} , que finalmente se transformará en la cúbica C_3AH_6 , o bien, la fase cúbica directamente.

Por supuesto, en el cemento aluminoso, la presencia de los demás componentes mineralógicos hará que la "relación a/c crítica" sea más baja que en el caso del CA puro (aproximadamente 0'33 para cementos fundidos españoles, franceses e ingleses).

En la práctica, se ha determinado como óptima la relación $\text{a/c} = 0'4$; es decir, sin llegar al valor límite. La razón por la cual se elige la relación $\text{a/c} = 0'4$ como óptima es que con esta cantidad de agua, las resistencias mecánicas, después de producida la conversión completa, no bajan de 400 bares (408 Kp/cm^2). El criterio de 400 bares se basa en el hecho de que con un factor de seguridad del 28% se obtienen cargas de $400 \times 0'28 = 112$ bares (114 Kp/cm^2). Cargas superiores a esta son raramente especificadas en proyectos de hormigón armado (14).

En los laboratorios Lafarge se ha demostrado la utilidad de la relación $\text{a/c} = 0'4$ en ensayos a largo plazo (14).

En la mayoría de los casos de deterioro del hormigón de cemento aluminoso, las relaciones utilizadas han sido superiores a la aconsejada.

Hormigones con relaciones a/c superiores a este valor, no pueden dar resultados satisfactorios; a no ser que se mantenga la temperatura por debajo de los 20°C , para evitar la conversión.

II.4. La corrosión metálica en el hormigón.

En el hormigón armado se dan todos los requisitos para que el acero, si se corroe, lo haga por un mecanismo electrolítico, actuando como electrodos dos zonas del metal o heterogeneidades,

eléctricamente comunicadas y como electrolito la fase líquida que rellena los poros del hormigón.

La fase líquida que colmata los poros proviene del agua de amasado, no combinada, que produce la porosidad del hormigón, dando lugar a una red bastante intercomunicada de canículos y capilares.

Este agua disuelve todos los componentes solubles del cemento, que son: $\text{Ca}(\text{OH})_2$, SO_4Ca , K^+ , Na^+ , dando como resultado un medio con un pH variable entre 12 y 13. Según los diagramas de Pourbaix, al entrar en contacto el acero y la fase líquida del hormigón, pueden darse tres situaciones: inmunidad, corrosión y pasividad.

Esta última es la situación en la que se encuentran las armaduras embebidas en la masa de hormigón, resultando protegidas (pasividad) del fenómeno de la corrosión, gracias a la capa de óxidos e hidróxidos ferrosos y férricos que se forman en su superficie, debido al medio altamente alcalino que las rodea.

Si por cualquier circunstancia, esta situación se altera y la pasividad desaparece, local o generalizadamente, las armaduras se corroerán con una velocidad variable, en función de circunstancias que hayan dado lugar al fenómeno.

Como consecuencia del fenómeno de la corrosión de las armaduras, se originan en el hormigón armado tres efectos:

1/ Sobre el acero.- Una disminución de las resistencias mecánicas, pudiendo llegar a rotura si la disminución de la sección sobrepasa la tensión de rotura.

2/ Sobre el hormigón; ya que los productos de corrosión del acero son más voluminosos que los elementos de partida, pudiendo producir grietas.

3/ Sobre la adherencia metal-hormigón; que puede verse afectada.

tada negativamente.

Son varios los factores dependientes del propio hormigón o del medio que le rodea que pueden generar fenómenos de corrosión en las armaduras, y que han sido descritos con amplitud por diversos autores (92), (93), produciendo: corrosión localizada (por picaduras o fisurante bajo tensión) y corrosión generalizada.

La corrosión localizada en el hormigón es producida por tres factores fundamentales: la presencia en su masa de iones despasivantes, en especial cloruros; la existencia de pilas de pH y/o aireación diferencial debidas a defectos de proyecto o ejecución y la acción de corrientes erráticas (93). La corrosión fisurante bajo tensión se genera en aceros de alto límite elástico, sometidos a tensiones elevadas, cuando el hormigón contiene sulfuros, cloruros o existen pilas de pH y aireación diferencial (94), (95).

La corrosión generalizada, se produce por una reducción del pH habitual en el hormigón, debido a la acción continuada sobre el mismo de aguas ácidas, muy puras o del CO_2 atmosférico, que hace pasar al acero de las armaduras de la zona de pasividad descrita por Pourbaix a la zona de corrosión, dando lugar a un ataque homogéneo, cuya cinética depende de la humedad relativa ambiental en la que se encuentre la estructura (96), (97).

II.4.1. Corrosión de armaduras en cemento aluminoso.

El pH menos básico (alrededor de 11) que el de los portland y su reserva alcalina aluminica y no cálcica, deben generar una capa pasivante sobre el acero menos protectora, ya que las velocidades de corrosión detectadas en armaduras embebidas en cemento aluminoso con cloruros son superiores a las detectadas en cemento portland con la misma proporción de Cl^- . Ahora bien, cuando el hormigón está bien ejecutado, el acero se pasiva y se mantiene perfectamente protegido en hormigones y morteros de aluminoso (98), -

no detectándose fenómenos de corrosión mientras el cemento permanezca sin sufrir alteraciones o cambien las condiciones de servicio de la estructura. Su uso en pretensado está prohibido.

Es de prever que la hidratación acelerada utilizada en el presente trabajo, para producir en un tiempo muy corto el hidrato cúbico, no dé lugar a una cinética de corrosión en las armaduras que no sea la generada por la elevación de la temperatura. Sin embargo, la posterior carbonatación dará lugar, sin duda, a velocidades de corrosión elevadas, que si no son controladas, de alguna forma, harán inviable en principio la aplicación del cemento aluminoso estabilizado a obras de hormigón armado.

II.4.2. Métodos de protección contra la corrosión de armaduras

El I.E.T.c.c., en colaboración con el CENIM, desde el año---1970, vienen realizando diversos estudios sobre la utilización de inhibidores de corrosión y la galvanización de las armaduras, como métodos de protección de las armaduras contra el ataque de diversos medios agresivos. (99), (100).

Los inhibidores de corrosión son sustancias que anulan prácticamente uno de los dos procesos (anódico o catódico) que se desarrollan en una pila de corrosión. En el caso del hormigón, hay que buscar, no sólo su eficacia como inhibidores del proceso, sino también su compatibilidad con las propiedades del propio hormigón.

Estas sustancias se utilizan como aditivos añadiéndolas en las dosis convenientes al agua de amasado, lo que hace muy fácil su empleo al no necesitarse ninguna técnica especializada y no generar más costo que el propio producto.

En los diversos estudios realizados, el inhibidor que ha sido considerado por los autores antes citados como más idóneo para el caso del hormigón, tanto por su eficacia, como por su no incidencia en las propiedades del mismo, ha sido el NO_2Na , excepto,--

precisamente, para los hormigones fabricados con cemento aluminoso en el que se producían unas reducciones en las resistencias mecánicas y retraso en el fraguado, así como segregaciones y exudaciones (86) que se achacaron a la presencia del ion Na^+ . En el presente trabajo se va a utilizar por primera vez con cemento aluminoso, el $(\text{NO}_2)_2\text{Ca}$ como inhibidor de la corrosión de armaduras.

También la galvanización de las armaduras ha sido y es en la actualidad ampliamente estudiada por Andrade y González (101), encontrando estos autores una serie de ventajas de este material como método protector contra la corrosión producida por la carbonatación del cemento.

El campo de mayor estabilidad de este material se sitúa precisamente alrededor de pH neutros, y presenta velocidades de corrosión muy elevadas para pH menores de 5 y superiores a 12'5.

III. LA CARBONATACION DEL CEMENTO ALUMINOSO

Ante el hecho de que diversos hormigones de cemento aluminoso habían sufrido alteraciones graves en sus resistencias, los investigadores españoles Vázquez-Triviño-Ruiz de Gauna, realizaron un estudio en profundidad de dicho cemento.

Los autores emplearon en su experimentación las técnicas instrumentales de difracción de Rayos X, análisis térmico y espectroscopía infrarroja.

Observaron que la composición química del cemento deteriorado no era la misma en todos los puntos de la obra, detectando fases carbonatadas (carbonatación total) en las zonas más caldeadas de las estructuras, donde la corrosión de las armaduras era también elevada, y fases menos carbonatadas (en la fase del cúbico o carboaluminatos) en las zonas protegidas de la temperatura y la humedad. Estudiaron la hidratación, conversión y carbonatación del cemento aluminoso a partir de pastas puras de cemento preparadas en el laboratorio. El trabajo, que fue presentado en el Symposium de Moscú, en 1974, es sin duda, el más importante publicado hasta el momento sobre la carbonatación del cemento aluminoso.

Los ensayos realizados consistieron, en síntesis, en las etapas siguientes:

- a Obtención del hidrato hexagonal, CAH_{10} , mediante hidratación a baja temperatura, $1-5^{\circ}C$, y posterior carbonatación a dos temperaturas, 20° y $43^{\circ}C$, detectando mediante las tres técnicas instrumentales antes citadas todos los compuestos aparecidos.
- b Hidratación a la temperatura de $43^{\circ}C$, con obtención de la fase cúbica, C_3AH_6 , seguida de carbonatación a 20° y 43° , hasta sus fases totalmente carbonatadas.
- c Hidratación en autoclave ($216^{\circ}C$), con aparición de fase cúbica y posterior carbonatación a las dos temperaturas antes citadas.
- d Ensayos paralelos a los realizados en a, b y c, sobre mezcla de cemento aluminoso con $CaCO_3$, añadido como agente carbonatante, finamente molido y en una proporción del 20% en peso.

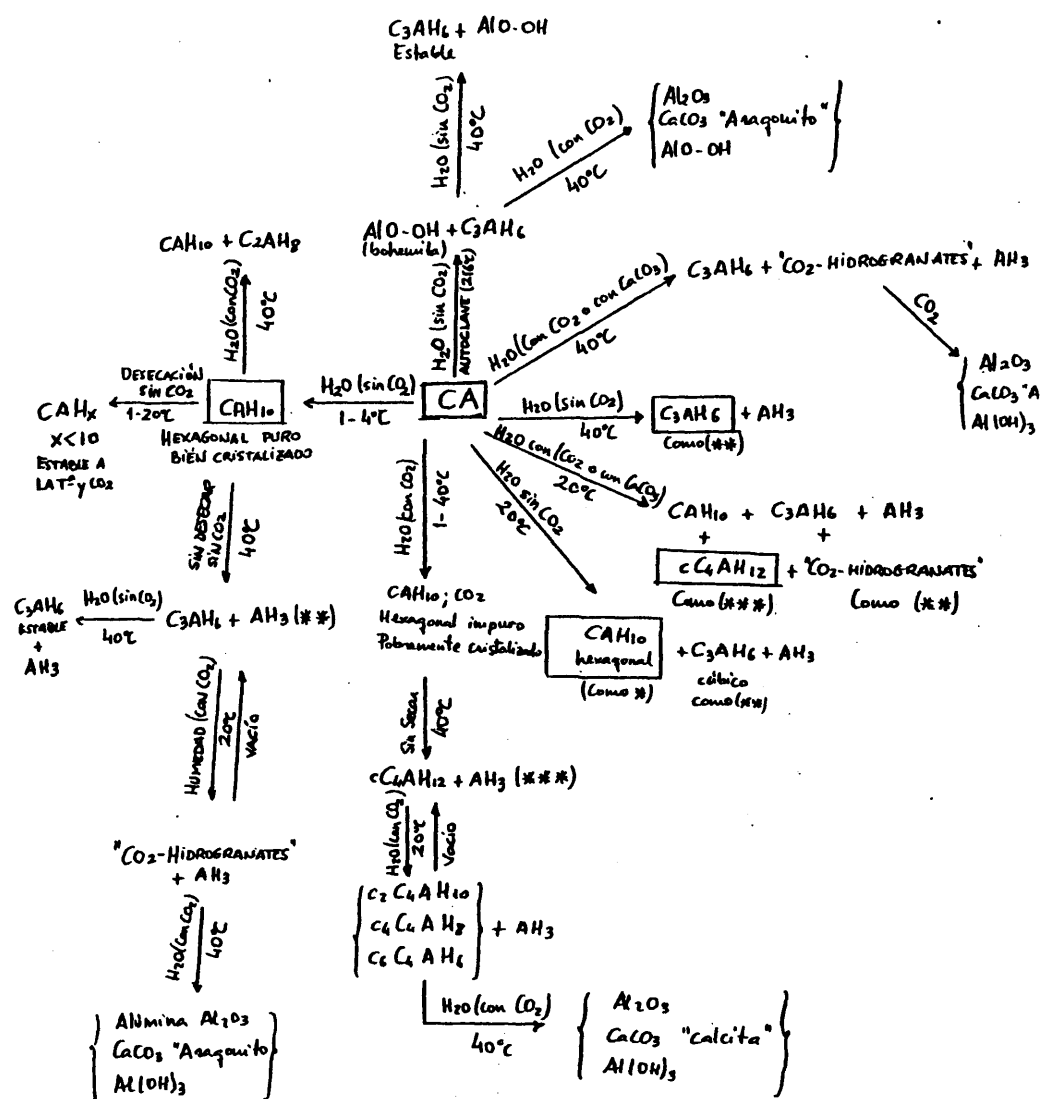
La primera conclusión del trabajo fue que el cemento anhidro es capaz de carbonatarse lentamente con el tiempo, y mucho más rápidamente en las primeras horas de amasado. Esta carbonatación, -- aunque cuantitativamente pequeña, influye en forma apreciable, -- tanto en la velocidad de hidratación, a la que reduce, como en la naturaleza de los componentes hidratados formados.

En el esquema de la figura (2) aparecen representadas todas las reacciones implicadas hasta la total carbonatación de las fases hidratadas.

Demostraron que la hidratación del cemento aluminoso a baja-temperatura, 1-5°C, en presencia de CO₂, bien procedente de la meteorización del cemento anhidro, bien del ambiente rico en CO₂, -- conduce a la formación de un hidrato hexagonal CAH₁₀ pobremente -- cristalizado, que introduce en su masa el CO₂ captado. La conversión hexagonal → cúbico, en este caso, transcurre a través de la formación de carboaluminato, apareciendo en escasa proporción --- C₃AH₆. Conclusión muy importante, que supone la anulación de la -- reacción de conversión: Dicha teoría ha sido posteriormente aceptada por Negro (81).

El carboaluminato procedente de la carbonatación del hidrato hexagonal, CAH₁₀, sufre a su vez una degradación, por efecto del CO₂ en presencia de humedad, que conduce finalmente, a un estado-constituido por una mezcla de calcita, óxido de aluminio e hidróxi-
do de aluminio.

La hidratación a temperaturas medias, 20°C, elevadas, 40°C, -- y superiores, en presencia de CO₂, procedente de la meteorización del cemento o existente en la atmósfera, y/o de CaCO₃, conduce a la aparición de cúbico, C₃AH₆, en una proporción inferior que en ambiente exento de CO₂. La tendencia al enriquecimiento en cal de los aluminatos cálcicos hidratados, como consecuencia de la elevación de la temperatura, en medio húmedo, conduce preferentemente -- a la formación de carboaluminatos que a la de las fases cúbicas.--



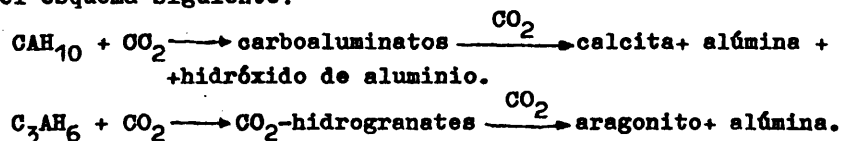
Estas van acompañadas por algunos componentes de las disoluciones sólidas que son los CO_2 -hidrogranates; dependiendo del exceso de CO_2 ó de CaCO_3 presentes.

Los CO_2 -hidrogranates son estados obtenidos por carbonatación de la fase cúbica al ser sustituidas 2, 4 y 6 moléculas de agua por 1, 2 y 3 moléculas de CO_2 ; es decir, $\text{C}_3\text{AH}_4 \cdot \text{CO}_2$; $\text{C}_3\text{AH}_2 \cdot (\text{CO}_2)_2$ $\text{C}_3\text{A} \cdot (\text{CO}_2)_3$, mecanismo paralelo al de los hidrógranates en el cemento portland. A su vez, la degradación de los CO_2 -hidrogranates por efecto del CO_2 conduce a una fase final de aragonito, fina y homogéneamente disperso en una matriz de alúmina anhidra. La formación de CO_2 -hidrogranates es un mecanismo intermedio entre el C_3AH_6 y la aparición de aragonito, explicado al observar reversibilidad en los ciclos CO_2 húmedo-vacío- CO_2 seco.

Los CO_2 -hidrogranates son concebidos como superposición o encastramiento de las estructuras de C_3AH_6 y de CaCO_3 , aragonito. La explicación de la reversibilidad, sería la existencia de iones Ca^{2+} compartidos por el C_3AH_6 y el CaCO_3 .

La hidratación en autoclave transcurre a través de la formación de C_3AH_6 y AlO-OH (bohemita), cuya carbonatación da lugar a la formación de CO_2 -hidrogranates y posteriormente a la de aragonito y alúmina.

Los procesos podrían ser resumidos de forma muy general, según el esquema siguiente:



En la Tabla I aparecen las principales líneas de identificación por difracción de Rayos X de los principales compuestos, tal como aparecen en (1).

TABLA I

CA	30'00
C ₄ AF	42'00
AH ₃ Gibbsita	18'27
AlO-OH Boehmita	14'48
CAH ₁₀	6'17
C ₂ AH ₈	8 -8'4
C ₃ AH ₆	28'38
calcita	29'4 -23'02
vaterita	24'80
aragonito	26'22
cC ₄ AH ₁₂	11'64

La técnica de IR permite, asimismo, aportar una gran cantidad de datos sobre los compuestos existentes, si bien en (1) se clarifican los límites de empleo en el estudio de la carbonatación del cemento aluminoso, coordinando sus resultados a los obtenidos por DRX y ATD. A continuación se dan características sobre algunos de los compuestos, en el caso que nos ocupa, los compuestos que intervienen en el presente trabajo.

C₃AH₆ : Su espectro IR cuenta con una línea de absorción aguda e intensa a 3.670 cm⁻¹.

Su estructura, correspondiente a la fórmula semidesarrollada Ca₃(Al (OH)₆)₂ (82), puede considerarse como un encastramiento tridimensional de iones (Al (OH)₆)³⁻, unidos por cationes Ca²⁺.

En el anexo, fig. (2-1), se muestra el espectro del C₃AH₆, -- tal y como aparece en (1).

Carbonato cálcico amorfo.

A lo largo de la vida del cemento aluminoso, y de su hidratación a altas y bajas temperaturas, en presencia de CO₂, se detecta un carbonato cálcico amorfo.

El espectro IR de dicho carbonato produce un doblete muy - característico a $1.44\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$.

Carbonato cálcico en sus fases cristalinas calcita, aragonito y vaterita.

En IR se diferencian entre sí, por producir absorción a diferentes frecuencias. En la tabla II se dan tales frecuencias.

TABLA II		
Principales frecuencias de absorción IR del carbonato cálcico en sus tres fases cristalinas.		
Calcita	Aragonito	Vaterita
712 cm^{-1}	699 cm^{-1}	745 cm^{-1}
847 cm^{-1}	712 cm^{-1}	876 cm^{-1}
877 cm^{-1}	859 cm^{-1}	1440 cm^{-1}
1435 cm^{-1}	1485 cm^{-1}	1480 cm^{-1}

En el anexo, fig. (6-8), se dan los espectros de IR de las tres especies.

Monocarboaluminato cálcico hidratado.

El monocarboaluminato tricálcico hidratado se detecta en IR por las bandas de absorción a 422 cm^{-1} , 3.625 cm^{-1} y 3.680 cm^{-1} .

CO₂-hidrogranates.

Estos compuestos suponen un estado intermedio en la carbonatación de la fase cúbica hidratada, C_3AH_6 , y pueden ser detectados en IR por una débil banda de absorción a $1.050\text{--}1.080\text{ cm}^{-1}$; así como por alteraciones de las bandas $500\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ debidas a uniones Al-O.

Los CO₂-hidrogranates se detectaron en muestras donde estaba presente aragonito; comprobándolo también por RX.

Alúmina

Presenta bandas de absorción a 560 cm^{-1} , 745 cm^{-1} y 830 cm^{-1} . El proceso de envejecimiento de la alúmina gel en bayerita y gibbsita es detectado en IR por la presencia de bandas a 422 cm^{-1} , 3.625 cm^{-1} y 3.680 cm^{-1} .

En marzo de 1974, Fierens, Verhaegen y Verhaegen (83) realizaron un estudio sobre el hidrocarbosaluminato de calcio, por síntesis a partir del C_3A y CaCO_3 y a partir de C_3AH_6 y CaCO_3 . En él se dan datos de RX, IR y microscopía electrónica sobre el carboaluminato C_4AH_{11} así como del C_3AH_6 y de mezclas de C_3A + caléita, de gran interés desde el punto de vista analítico.

En 1978, Negro publica un trabajo sobre la hidratación del aluminato monocálcico en presencia de SiO_2 y de CaCO_3 , llegando a la conclusión de que la formación del carboaluminato en la hidratación a baja temperatura, evita la conversión de hexagonal a cúbico, idea que coincide exactamente con la dada por (1).

En el último Symposium de la Química del Cemento, celebrado en París en 1980, George (49) hace un estudio bibliográfico de las publicaciones aparecidas en el periodo 1974-1979, citando varias referencias sobre el tema de la carbonatación del cemento aluminoso.

III.1. Objetivo del trabajo.

En el presente trabajo se pretende demostrar que mediante diversos procesos de carbonatación es posible utilizar el cemento aluminoso, evitando las pérdidas de resistencias que hasta ahora descalificaban a este conglomerante para diversos usos industriales.

Se estudia y propone la vía más asequible y económica para conseguir la citada estabilización, de tal modo que sea aplicable industrialmente. En este mismo sentido, y dado el interés--

teórico y práctico, se estudia sobre el cemento tratado con el proceso estabilizante propuesto, los aspectos siguientes:

- La influencia que ejerce sobre la corrosión de armaduras metálicas.
- La posible utilización de un aditivo superfluidificante.
- El comportamiento de sus resistencias mecánicas frente a agentes químicos agresivos (agua de mar, Na_2SO_4 , CaSO_4)- en las diversas condiciones de trabajo.

IV. TECNICA EXPERIMENTAL.

IV.1. Materiales empleados.

IV.1.1. Cemento aluminoso anhidro.

En España sólo existe un fabricante de este tipo de cemento, que produce "Cemento fundido Electroland-550".

Este cemento ha sido el empleado en todos los ensayos, y - el análisis químico del mismo se da en la parte correspondiente a RESULTADOS, Tabla (VII).

IV.1.2. Arenas.

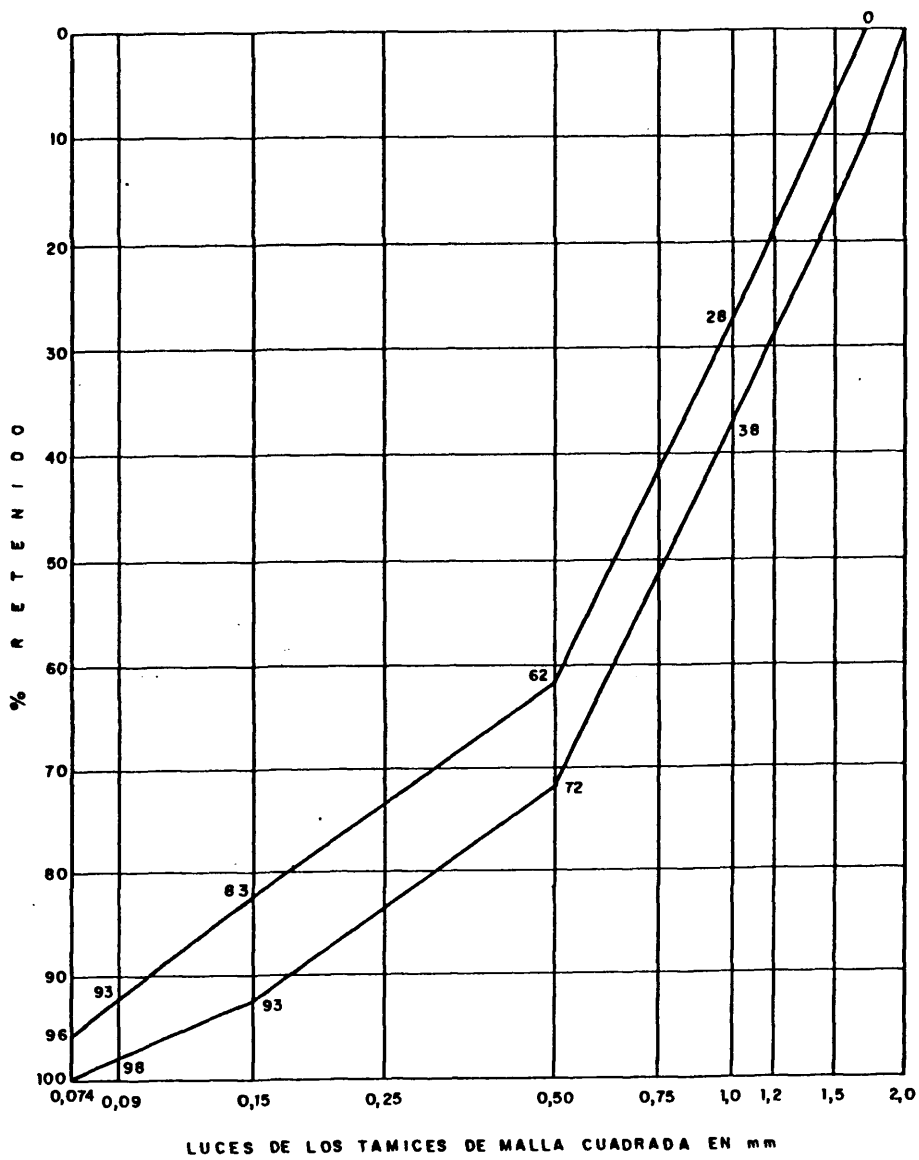
La arena utilizada para la confección de probetas de mortero de 4x4x16 cm y de 2x5'5x8 cm. de tamaño, fue la Arena Normalizada procedente de las canteras de Segovia y fabricada en el- IETcc (84).

El tamaño máximo y mínimo es de 2 mm. -0'074 mm.

Su curva granulométrica se da en la figura (3) y su análisis granulométrico es el siguiente, Tabla III, utilizando tamices de la serie UNE (85).

TABLA III		
Análisis Granulométrico de la Arena Normalizada		
<u>Tamiz</u>	<u>Luz de Malla</u>	<u>Límites retenidos %</u>
4	2'000	0
2	1'500	6 - 16 %
3	1'200	18 - 28
4	0'750	42 - 52
5	0'500	62 - 72
6	0'250	74 - 84
7	0'150	83 - 93
8	0'090	93 - 98
9	0'075	96 - 100
fondo	0'075	

Figura 3.- Zona granulométrica admisible para las arenas normalizadas.



Para la confección de las probetas de mortero de 1x1x6 cm., y a causa de su pequeño tamaño, se fabricó una arena con el mismo módulo de finura que el de la arena normalizada y con unos tamaños de grano comprendidos entre 1'168 mm y 0'09 mm.

En el Anejo II se dan los cálculos realizados para la fabricación de dicha arena.

IV.1.3. Agua de amasado.

El agua utilizada para el amasado fue en todas las ocasiones agua destilada.

IV.1.4. Aditivos.

IV.1.4.1. Carbonato cálcico.

Su uso en los ensayos fue para comprobar su efecto como agente carbonatante. Se utilizó en la pureza exigida como reactivo para análisis.

IV.1.4.2. Superfluidificante.

Con el fin de reducir la porosidad de las probetas fabricadas con cemento aluminoso, se utilizó un aditivo del tipo de los superfluidificantes.

Tales aditivos, fluidificantes-dispersantes-reductores de agua, disminuyen considerablemente la cantidad de agua de amasado debido a una fortísima acción dispersante de las partículas de cemento en pastas puras y en hormigones frescos. La acción de tales aditivos, sobre pastas de cemento, hace aumentar la fluidez, llegando a convertir pastas plásticas, de escasa trabajabilidad, en líquidas, aumentando consecuentemente su manejabi-

lidad y disminuyendo la porosidad.

El efecto que el empleo de tal aditivo produce en el cemento aluminoso, no ha sido aún suficientemente aclarado. En el presente trabajo se estudia la influencia que ejerce sobre las resistencias mecánicas, así como en la corrosión de las armaduras metálicas.

Las proporciones utilizadas de aditivo fueron disoluciones del 1%, 1°/500 y 1°/100, empleadas como agua de amasado, respectivamente, que en la práctica son las que se utilizan con mejores resultados en la elaboración de morteros y hormigones portland.

IV.1.4.3. Nitrito cálcico.

Este aditivo se utilizó exclusivamente en los ensayos de corrosión de armaduras, para estudiar su efecto inhibidor sobre la intensidad de corrosión.

Se utilizó $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ comercial de un 33% de concentración.

No se pudo utilizar en el estudio sobre el cemento aluminoso, como inhibidor el NaNO_2 , debido a la conocida incompatibilidad del ión Na^+ con el cemento aluminoso, ya detallada anteriormente, en el apartado II.3.1., dentro de la parte bibliográfica, y comprobada experimentalmente en una Tesina realizada en el I.E.T. c.c. (86).

IV.1.5. Aceros.

Para los ensayos de corrosión de armaduras se utilizó un acero de dureza natural, corrugado, de 6 mm. de diámetro nominal. Su análisis químico, que se da en la Tabla (VIII), fue realizado en el Departamento de Análisis del CENIM (x).

Como acero galvanizado se empleó el mismo acero corrugado, galvanizado por inmersión en un baño de cinc a 450°C, durante 2 minutos y medio, con lo que se consiguió un recubrimiento de 60 μm . de espesor.

Fotografía 3.**IV.2. Tipos de probetas empleadas. Elaboración. Curado.**
Medios de conservación.**IV.2.1. Tipos de probetas.**

Se utilizaron tres tipos de probetas.

a/ Probetas prismáticas de 1x1x6 cm., con una relación----
a/c= 0'42, y una relación c:ar= 1:3.

Dichas probetas son similares en sus dimensiones geométricas a las utilizadas en el estudio de la durabilidad de Koch---Steinegger (87).

Con ellas se realizaron todos los ensayos comparativos de resistencias mecánicas en las distintas condiciones de curado.- (Foto 1).

b/ Probetas prismáticas de 4x4x16 cm., normalizadas según el RC-75 (103).

Con este tipo de probetas se realizó el estudio del efecto de las distintas relaciones a/c en el desarrollo de resisten---cias mecánicas en mortero 1:3. (Foto 2).

c/ Probetas prismáticas de 2x 5'5 x 8 cm.

Estas probetas fabricadas en mortero 1:3, se utilizaron en el estudio de la corrosión de las armaduras metálicas. Sus di---mensiones son las normalizadas en el I.E.T. c.c. para estudios de este tipo. En las probetas se introdujo 2 o 3 redondos de --acero, dependiendo del tipo de ensayo.

IV.2.2. Elaboración.

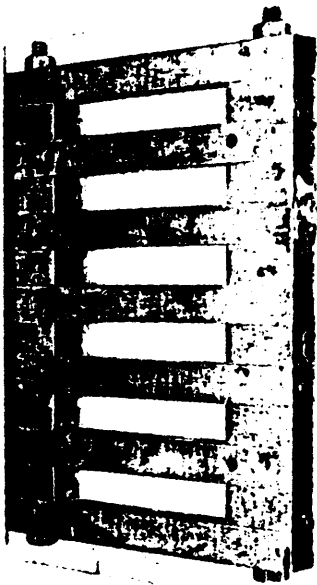


FOTO 1(a)

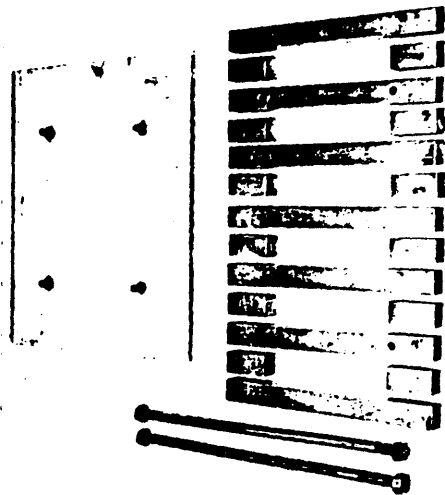


FOTO 1(b)

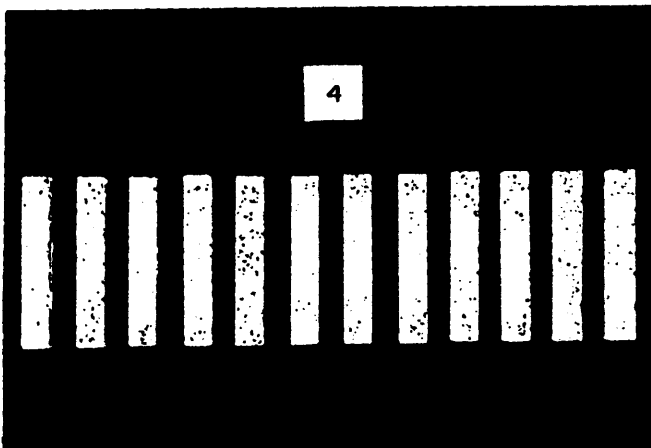


FOTO 1(c)



FOTO 2

IV.2.2.1. Dosificación del mortero.

Para la confección de las probetas se emplearon dos tipos de mortero.

a/ Cemento

Agua: a/c= 0'42

Arena: c:ar = 1:3

b/ Mezcla (Cemento + 20% CaCO_3)

Agua: a/c= 0'42

Arena: c:ar = 1:3

La naturaleza del mortero no influyó en su elaboración, es decir, ambos tipos de mortero fueron tratados de la misma forma durante su amasado y curado, variando únicamente el tipo de amasado según el tamaño de la probeta.

Con el mortero b se fabricaron probetas para estudiar el efecto carbonante sobre el cemento del CaCO_3 y su incidencia en las resistencias mecánicas. El CaCO_3 se añadió en sustitución de la misma cantidad de arena, si bien se mezcló previamente -- con el cemento para favorecer la carbonatación del mismo al actuar homogénesmente desgredado.

IV.2.2.2. Formas de amasado.

El amasado de las probetas de 1x1x6 cm. de uno y otro tipo de mortero (a y b), indistintamente, fue realizado manualmente, por la pequeña cantidad de materiales necesarios. La arena se mezcló con el conglomerante durante 2 minutos, añadiendo a continuación el agua y continuando el amasado durante dos minutos más.

Para la elaboración de las probetas de 4x4x16 cm. y de --- 2x 5'5 x 8 cm. se empleó una amasadora automática, marca RMV, -- que cumple las especificaciones españolas RC-75. (103).

IV.2.2.3. Preparación de los aceros.

Antes de introducir los redondos en el mortero en las probetas de corrosión, se cortaron dichos redondos en trozos de -- 8 cm. de longitud (foto 3). Los de acero desnudo se decaparon en HCl (1:1) con 3gr./l. de hexametilentetramina como inhibidor.

Una vez limpios de óxido y secos los aceros negros, se pesaron con exactitud; los aceros galvanizados también fueron minuciosamente pesados hasta valor constante. Una vez hecho esto, se protegieron con una cinta autocorrosiva en su tope inferior (extremo sumergido dentro del mortero), y también en la interfase aire-mortero. Se procuró dejar en todos los redondos la -- misma superficie sin proteger, a fin de exponerlo a una zona de ataque lo más similar posible.

Los aceros se introdujeron en la probeta en la forma que -- se indica en la foto (4).

IV.2.3. Curado.

IV.2.3.1. Hidratación previa.

La finalidad del presente trabajo es la obtención de la fase cúbica, C_3AH_6 , como producto principal en la hidratación del cemento aluminoso, por lo que se utilizó, en todos los casos un tratamiento térmico por encima de los 30° durante la hidratación. Su justificación estriba en la aparición en tal fase hidratada a temperaturas superiores a los $30^{\circ}C$, como se explica en el apartado teórico II.2.2.

Las temperaturas utilizadas fueron 40° , 60° y $80^{\circ}C$, hasta una edad de hidratación máxima de 28 días. Los compuestos químicos aparecidos durante el curado, detectados por IR y RX, así -- como las resistencias mecánicas de las probetas se dan en el -- Apartado V, de RESULTADOS.

2

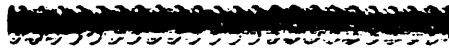


FOTO 3

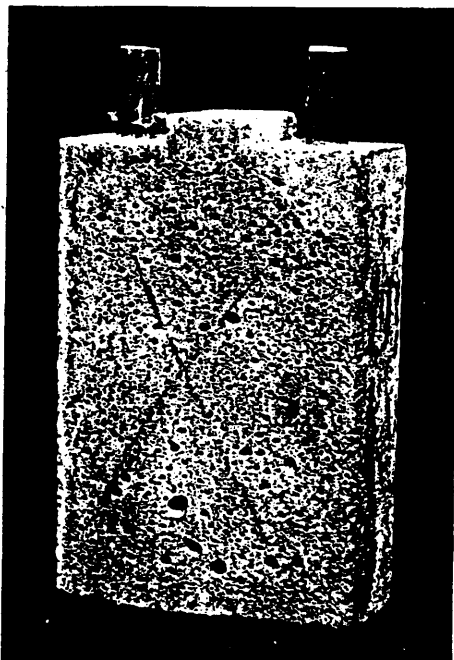


FOTO 4

IV.2.3.2. Carbonatación.

Una vez hidratadas las probetas, se carbonataron en recipientes adecuados con CO_2 gaseoso a las temperaturas de 20°C y las propias de hidratación de 40°C , 60°C y 80°C .

El tiempo empleado en la carbonatación de las probetas fue de 3 días para las hidratadas durante 28 días. En el caso de las probetas hidratadas durante edades cortas, suficientes para la total conversión del componente anhidro CA en el hidrato C_3AH_6 , las edades de carbonatación fueron de 1, 3 y 5 días.

IV.2.3.3. Tipos de curados realizados.

En las tablas IV, V y VI se dan todas las condiciones de curado: tiempos temperaturas, empleados en los curados estudiados.

TABLA IV

Tiempos de hidratación a las distintas temperaturas

α Hidratación sin CaCO_3		β Probetas con CaCO_3	
T°	Tiempo	T°	Tiempo
1 20°C	28 días	1 20°C	28 días
2 40°C	28 días		
3 60°C	6 horas 24 horas 28 días	2 60°C	28 días
4 80°C	3 horas 24 horas 28 días		

TABLA V

Condiciones y tiempos de curado. Probetas.

Y	Probetas sin CaCO_3		Probetas sin CaCO_3	
	Hidratación		Carbonatación	
A/	28 días	40°C	3 días	20°C
	(1)		3 días	40°C
	28 días	60°C	3 días	20°C
	(2)		3 días	60°C
	28 días	80°C	3 días	20°C
	(3)		3 días	80°C
B/	6 horas	60°C	18 horas CO_2	60°C
	(4)		3 días CO_2	60°C
			5 días CO_2	60°C
	24 horas	60°C	1 día CO_2	60°C
	(5)		3 días CO_2	60°C
			5 días CO_2	60°C
	3 horas	80°C	21 horas CO_2	80°C
	(6)		3 días CO_2	80°C
			5 días CO_2	80°C
	24 horas	80°C	1 día CO_2	80°C
	(7)		3 días CO_2	80°C
			5 días CO_2	80°C

Para estudiar el efecto del CaCO_3 como agente carbonatante del cemento aluminoso y su influencia en las resistencias mecánicas se curaron durante 28 días probetas fabricadas con mortero del tipo b expuesto en el apartado IV.2.2.1.

La temperatura empleada en este caso fué de 60°C durante los 28 días que duró la hidratación, carbonatando a continuación durante 3 días a la misma temperatura. Paralelamente se fa

bricaron probetas con el mismo tipo de mortero que fueron hidratadas 28 días a 20°C, siendo carbonatadas posteriormente a 20°C y 60°C por espacio de 3 días.

Asímismo se realizaron carbonataciones durante 1,3 y 5 días en probetas sometidas a edades cortas de hidratación igual que en el caso de las probetas sin carbonato.

En resumen, las formas de curado fueron:

TABLA VI
Condiciones y tiempos de curado. Probetas con CaCO_3

Hidratación		Carbonatación	
A/	28 días 20°C	3 días CO_2 20°C	
	(1)	3 días CO_2 60°C	
	28 días 60°C	3 días CO_2 60°C	
	(2)		
B/	6 horas 60°C	18 horas CO_2 60°C	
		3 días CO_2 60°C	
	(3)	5 días CO_2 60°C	
	24 horas 60°C	1 día CO_2 60°C	
		3 días CO_2 60°C	
	(4)	5 días CO_2 60°C	
	3 horas 80°C	21 horas CO_2 80°C	
		3 días CO_2 80°C	
	(5)	5 días CO_2 80°C	
	24 horas 80°C	1 día CO_2 80°C	
		3 días CO_2 80°C	
	(6)	5 días CO_2 80°C	

En el Apartado V de RESULTADOS, se dan los valores de las resistencias mecánicas de todos estos tipos de curado, así como

un análisis por IR y RX de los compuestos formados.

IV.2.4. Medios de conservación para ensayos específicos.

Para estudiar el comportamiento de distintas especies fabricadas, se sumergieron estas en diferentes medios agresivos. Tales medios fueron:

IV.2.4.1. Agua de mar artificial.

El agua de mar se fabricó artificialmente en el laboratorio, según la norma ASTM-D 1141-75. La composición química es la siguiente:

NaCl= 24'53 gr./l.	NaCO ₃ H = 0'201 gr./l.
MgCl ₂ = 5'20 " "	KB ₂ = 0'101 gr./l.
Na ₂ SO ₄ =4'09 " "	H ₃ BO ₃ = 0'0207 " "
CaCl ₂ = 1'16 " "	SrCl ₂ = 0'025 " "
KCl = 0'695" "	NaF = 0'003 " "

IV.2.4.2. Disolución de sulfato cálcico.

Se preparó una disolución saturada de CaSO₄ en concentración de 2 gr./l.

IV.2.4.3. Disolución de sulfato sódico.

Se preparó una disolución 2'1 M de sulfato sódico, previamente desecado a 300°C.

IV.3. Determinaciones químico-físicas efectuadas sobre los cementos, morteros y aceros.

IV.3.1. Determinación de la consistencia normal de la pasta pura de cemento aluminoso.

La consistencia normal se determinó de acuerdo con lo especificado en el RC-75.

En todos los casos la cantidad de cemento empleada fue --- 500 gr. El tiempo de amasado 2'5 minutos. Los datos obtenidos-- de la consistencia normal se dan en la tabla VIII del apartado-V.1.2., y se representan en la Figura 5.

IV.3.2. Determinación del principio y final de fraguado.

Se realizó con la máquina automática marca "IBERTEST". La-gráfica correspondiente a esta determinación aparece en el apar-tado V.1.3. de RESULTADOS.

IV.3.3. Determinación de cloruros.

Al finalizar los ensayos de corrosión de armaduras, se de-terminaron, por el método Mohr, los cloruros totales que pene--tran en el mortero de las probetas conservadas en agua de mar,-moliendo previamente la muestra. Los resultados obtenidos se --dan en la tabla (26), del Apartado V.8 de RESULTADOS.

IV.3.4. Medida de los pH.

Se determinaron los pH en aguas de conservación de las pro-betas pertenecientes a ensayos de corrosión de armaduras. Para-ello se utilizó un pH-metro CRISON digital con una resolución-- 0'01 pH ó 1 mV.

IV.3.5. Estudio de las resistencias mecánicas a flexotracción.

Se empleó la prensa NETZSCH, modelo 6.111.2 para la rotura a flexotracción de las probetas de 1x1x6 cm. La rotura obtenida

viene dada en Kilopondios totales, para lo que es necesario pasarlos a Kp/cm^2 mediante la fórmula:

$$\text{Kp/cm}^2 = \text{Kp. totales} \times \frac{7.5}{b \times h^2}$$

donde: b= es la medida de la base de la probeta (cm.)

h= es la altura de la probeta (cm.)

Las probetas de 4x4x16 cm. se rompieron a flexo-tracción - en una prensa Toni Technik GMBH, obteniendo el valor directo de la rotura en Kp./cm.^2

IV.3.6. Estudio de las resistencias mecánicas a compresión

Para la ruptura a compresión de todas las probetas se utilizó una prensa Toni Technik GMBH que permitía obtener directamente por lectura digital los kilopondios totales, no teniendo más que dividir el valor obtenido por la sección de la probeta para la obtención del valor en Kp/cm.^2 .

IV.3.7. Técnicas Instrumentales para el estudio de las fases anhidras, hidratadas y carbonatadas del cemento aluminoso.

Gracias a la ayuda del análisis instrumental, se realizó un estudio de las especies presentes en el cemento aluminoso -- anhidro, así como en los morteros hidratados y carbonatados en las distintas circunstancias, de este cemento.

Las técnicas utilizadas fueron IR, DRX y ATD. A continuación se detalla cada una de ellas.

IV.3.7.1. Espectroscopía infrarroja.

La aplicación de la espectroscopía de absorción IR ha sido muy escasamente aplicada al estudio del cemento aluminoso. El--

primer trabajo, efectuado por A. Braniski (88), se publicó en 1965 y trató de la hidratación del AC entre edades de 1 a 7 --- días.

Vázquez-Triviño-Ruiz de Gauna emplean, asimismo, la espectroscopía IR en su estudio, ampliamente comentado en el apartado III, correspondiente a la carbonatación del cemento aluminoso en el estudio bibliográfico.

Más recientemente, Negro (81) presenta en el Symposium de París un trabajo en el que utiliza la espectroscopía IR para el estudio de diversos mecanismos de hidratación y carbonatación del cemento aluminoso.

Preparación de muestras: Las muestras estudiadas se prepararon según la técnica conocida como "comprimidos de KBr". El peso de la sustancia fue en todos los casos de 2'6 a 3 mgr. y el de KBr de 300 mgr. La muestra de mortero fue previamente tamizada por un tamiz de 90 μ de luz de maya, a fin de eliminar en lo posible la arena; la eliminación no fue total y en todos los espectros aparecen las bandas de absorción características del SiO₂.

El registro espectrográfico se realiza con un comprimido de KBr "en blanco" en el haz de referencia.

El aparato utilizado es un espectrómetro 4.250-Beckman.

Los gráficos son lineales en números de ondas, representan do las ordenadas % de transmisión. El intervalo de frecuencias comprende desde 4000 hasta 200 cm⁻¹.

IV.3.7.2. Difracción de Rayos X.

El equipo utilizado fue un PHILIPS PW-1540, estabilizado y de una potencia de 1 KW.

El sistema registrador, consta de un contador proporcional

PW-9965/10, con gas xenon y un tiempo muerto de 2 μ seg. El portamuestras utilizado fue rotatorio.

Las condiciones de trabajo utilizadas fueron las siguientes: desmultiplicación 8; constante de tiempo 2; velocidad de registro 40; ánodo de cobre a 20 mA y 50 Kv; contador proporcional a 1660 voltios; discriminación: amplitud 30 V, canal 12 V y atenuación 2.

Las muestras, por proceder de mortero de cemento aluminoso, debieron prepararse previamente a su análisis de Rayos X, mediante su paso por un tamiz de 0.088 mm. de luz de maya, a fin de separar en lo posible la arena del cemento. A pesar de ello, en todos los difractogramas se observan los picos característicos del cuarzo de la arena.

IV. 3.7.3. Análisis térmico.

Esta técnica se utilizó tan sólo para caracterizar el cemento aluminoso anhidro, permitiendo obtener simultáneamente su análisis térmico-gravimétrico y térmico-diferencial. El aparato empleado fue un termoanalizador METTLER Tipo A-1.

IV.3.8. Metodos de medida de la intensidad de corrosión.

La medida de la intensidad de corrosión, puede ser evaluada en forma cuantitativa mediante las dos técnicas:

a/ gravimétrica.

b/ electroquímica.

y en forma cualitativa, mediante el estudio de las curvas I-E, que permiten determinar la fenomenología de los procesos.

IV.3.8.1. Determinación gravimétrica de la pérdida de peso.

Los aceros limpios y decapados, según se detalla en IV.2.2.3 se introducen en las probetas para la realización de los ensayos.

Una vez finalizados éstos, los redondos se extraen y decapan para eliminar los productos de corrosión. Finalmente se pesan y se calcula la pérdida de peso sufrida durante todo el ensayo.

IV.3.8.2. Evaluación de la velocidad instantánea de corrosión.

La determinación de la velocidad instantánea de corrosión se efectuó utilizando la medida de la Resistencia de Polarización, R_p , a lo largo del tiempo en las probetas de mortero armado, descritas en el apartado IV.2.2.3. Esta técnica electroquímica ha sido utilizada y aplicada al caso del hormigón armado por J.A. Gonzalez y C. Andrade desde 1973 (98).

Para estas medidas se utilizó un potencióstato AMEL, modelo METALLOSCAN, que no tenía la posibilidad de eliminar la caída ohmica, IR, por vía instrumental, entre el electrodo de trabajo y el de referencia.

La R_p se determinó potenciodinámicamente (5 mV/min.), calculando la pendiente ($\Delta E / \Delta I$) en el potencial de corrosión, E_{corr} , y a partir de esta pendiente, la intensidad de corrosión, I_{corr} , mediante la fórmula de Stern (102).

$$I_{corr} = B / R_p$$

Como valores de la cte B se han utilizado el de 0'026 V para el acero negro en estado activo, y para el galvanizado en todos los casos; y el de 0'052 V para el caso del acero negro en estado pasivo.

Calculada la I_{corr} instantánea cada día se integra a lo largo del tiempo, y mediante la ley de Faraday, se calcula la pérdida de peso en gramos sufrida por el acero durante todo el proceso.

Esta técnica permite, pues, tanto un seguimiento de la cinética del proceso a lo largo del tiempo, como una evaluación global del ataque sufrido durante el proceso.

IV.3.8.3. Determinación de las curvas I-E.

Coincidiendo con la finalización de la parte experimental del presente trabajo, se pudo disponer de un potencióstato con eliminación instrumental de la caída ohmica, marca AMEL, modelo 552, acoplado con un generador de funciones y a un registrador X-Y. Se trazaron con este aparato curvas de polarización I-E -- potenciodinámicas (2mV/seg.), con el fin de precisar la morfología del ataque y el tipo de procesos electroquímicos que eran posibles en las condiciones de trabajo a las que somete el cemento aluminoso al acero negro y galvanizado.

Las curvas se trazaron en dirección anódica, en el caso -- del acero negro desde $-900 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ (potencial más anódico que el desprendimiento de H_2) hasta desprendimiento de oxígeno y retorno. Y en el caso del acero galvanizado, desde $-1400 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ (desprendimiento de H_2), también hasta desprendimiento de oxígeno y retorno.

Al igual que para la determinación de la R_p se tomó como-- referencia el electrodo de calomelanos saturado.

(x) Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas.

V. RESULTADOS E INTERPRETACION

V.1. Ensayos realizados sobre el cemento.

V.1.1. Análisis químico por vía húmeda.

El análisis químico obtenido del cemento aluminoso es el -
que aparece en la tabla VII

TABLA VII

Agua combinada	0'6%
CO ₂	0'2%
SiO ₂	1'6%
Al ₂ O ₃	44'5%
Fe ₂ O ₃	14'9%
CaO	39'3%
MgO	0'0%
SO ₃	0'0%
S ⁻²	0'015%
FeO (ferroso)	2'26%

Tales valores coinciden con los dados por el fabricante.

V.1.2. Determinación de la consistencia normal.

La consistencia normal de la pasta pura de cemento aluminoso, se realizó, de acuerdo con el RC-75 (103), empleando en todos los casos 500 gr. de cemento.

En la Tabla VIII aparecen los resultados obtenidos, siendo c las cantidades de agua destilada empleadas en cada amasado, y p las penetraciones de la sonda de Tesmaier. El valor de p normalizado es 10 ± 1 mm/ 30 seg.

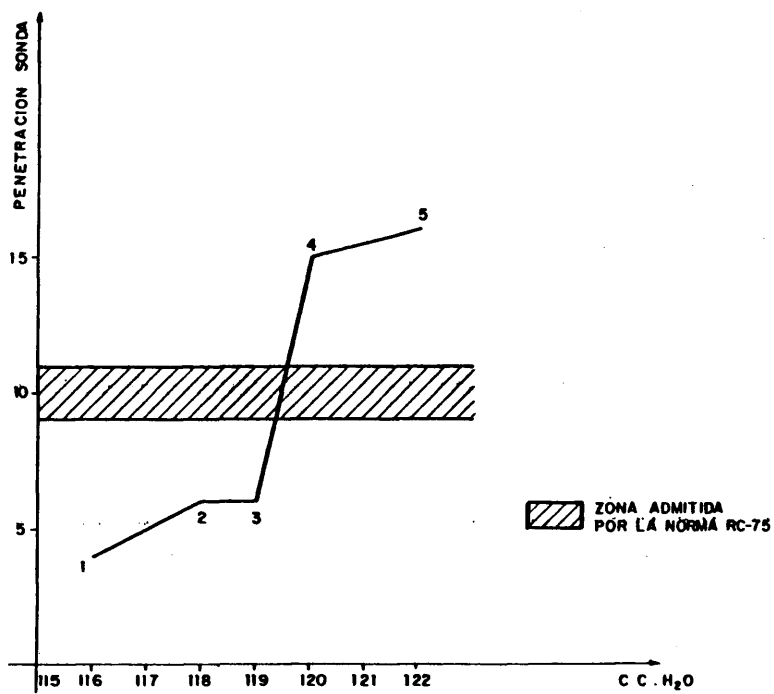


Figura 4.- Determinación de la consistencia normal de la pasta pura de cemento aluminoso.

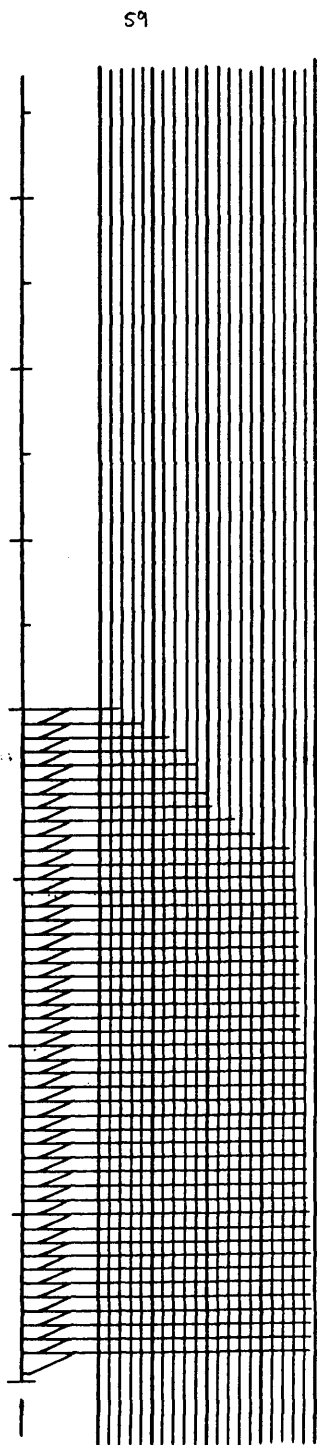


Figura 5.- Curva de determinación del principio y final de fraguado (prueba cada 5 minutos).

TABLA VIII

 Determinación de la consistencia normal de cemento
 aluminoso.

$C_1 = 116 \text{ c.c. H}_2\text{O}$	$p_1 = 4 \text{ mm/ 30 seg.}$
$C_2 = 118 \text{ c.c. H}_2\text{O}$	$p_2 = 6 \text{ mm/ 30 seg.}$
$C_3 = 119 \text{ c.c. H}_2\text{O}$	$p_3 = 6 \text{ mm/ 30 seg.}$
	$p_3^1 = 9 \text{ mm/ 30 seg.}$
$C_4 = 120 \text{ c.c. H}_2\text{O}$	$p_4 = 15 \text{ mm/ 30 seg.}$
$C_5 = 122 \text{ c.c. H}_2\text{O}$	$p_5 = 16 \text{ mm/ 30 seg.}$

Al no obtenerse en ningún caso la p normalizada, se recurrió a reamasar de nuevo la C_3 , después de haberla dejado reposar durante 1 minuto, durante un tiempo de medio minuto. De esta forma, se obtuvo una $p_3^1 = 9 \text{ mm/ 30 seg.}$, valor aceptable por estar dentro de la zona admitida por el RC-75.

La Figura 4 muestra los valores obtenidos. En ella, la zona rayada representa los límites admisibles por la norma. Como puede observarse, tan sólo el caso $p_3^1 = 119 \text{ c.c. H}_2\text{O}$ es válido, siendo éste el valor de la consistencia normal del cemento en estudio al que una vez amasado se deja reposar y reamasa en la forma arriba expresada.

V.1.3. Determinación del principio y fin del fraguado.

La Figura 5 muestra la determinación del tiempo de fraguado del cemento aluminoso.

-El principio del fraguado es de: 3 horas, 10 minutos.

-El final del fraguado es de : 3 horas, 55 minutos.

Datos éstos que se desprenden de la observación de dicha - figura.

V.1.4. Análisis del cemento por EIR,

La gráfica 6 muestra el espectro IR del cemento aluminoso-anhidro.

Las bandas de absorción que aparecen en el espectro IR del cemento aluminoso corresponden, en su práctica totalidad a las del aluminato monocálcico, CA, componente mayoritario del cemento, cuyo espectro IR aparece en la figura 2. Como aquél compuesto cristaliza en el sistema ortorrómbico, tiene dos tipos de coordinación: tetra y octaédrico. Aún cuando la asignación de bandas según la hipótesis de las "vibraciones separadas" de P. Tarte (89) no es rigurosamente aplicable, es a nuestro parecer, una aproximación válida. Por consiguiente, se considera que el grupo AlO_4 es responsable de las bandas que aparecen entre 850 y 650 cm^{-1} , y al grupo AlO_6 las de $650-400\text{ cm}^{-1}$. En nuestra opinión, las bandas que aparecen por debajo de 400 cm^{-1} son debidas a uniones Ca-O.

V.1.5. Análisis cualitativo del cemento aluminoso anhidro por DRX.

La figura 7 representa el espectro de DRX del cemento aluminoso anhidro.

Los picos que en él se observan, no hacen sino confirmar la presencia de los componentes mineralógicos: Ca, $C_{12}A_7$, C_4AF , $\alpha\text{-Fe}_2O_3$, C_2AS ; característicos de este tipo de cemento; compuestos ya descritos en el apartado correspondiente al estudio bibliográfico.

V.1.6. Análisis de la mezcla (Cemento aluminoso + 20% $CaCO_3$) por espectroscopía IR.

En la figura 8, puede verse el espectro IR de la mezcla (Cemento aluminoso anhidro + 20% $CaCO_3$) una vez mezclados y homogeneizados.

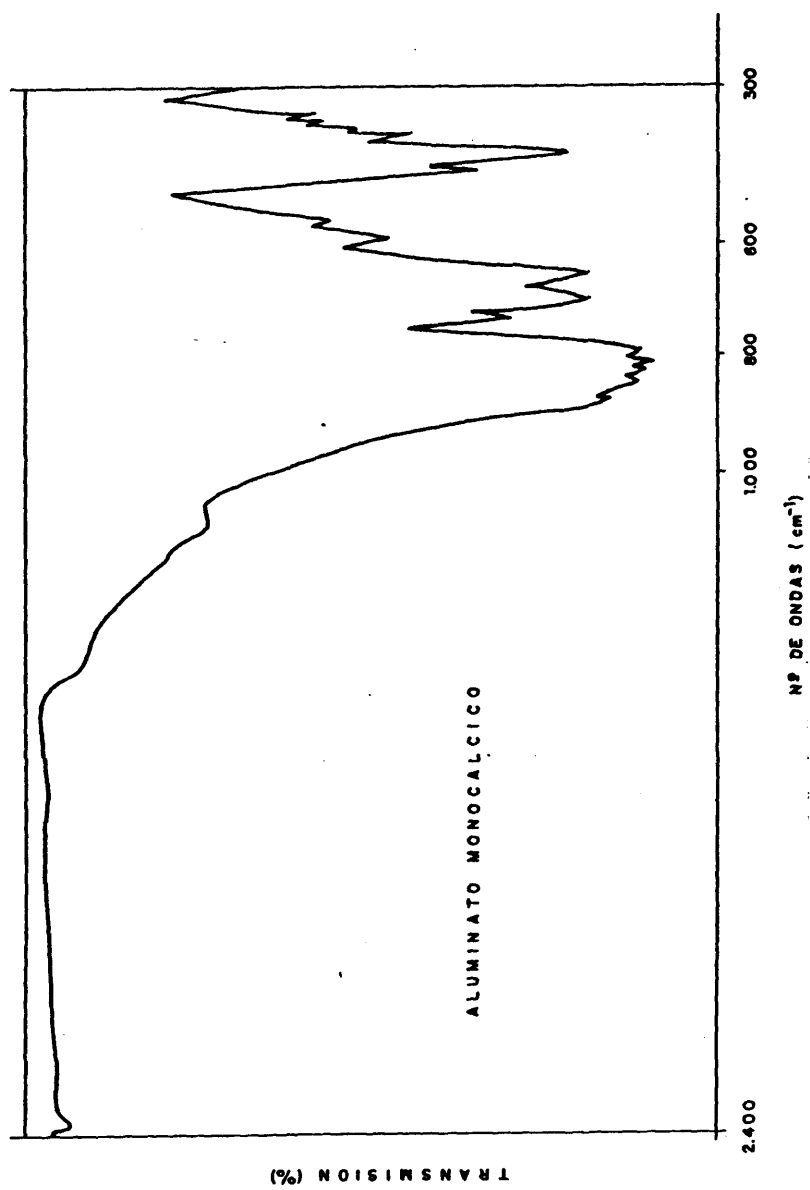


Figura 2.- Espectro IR del aluminato monoclasico.

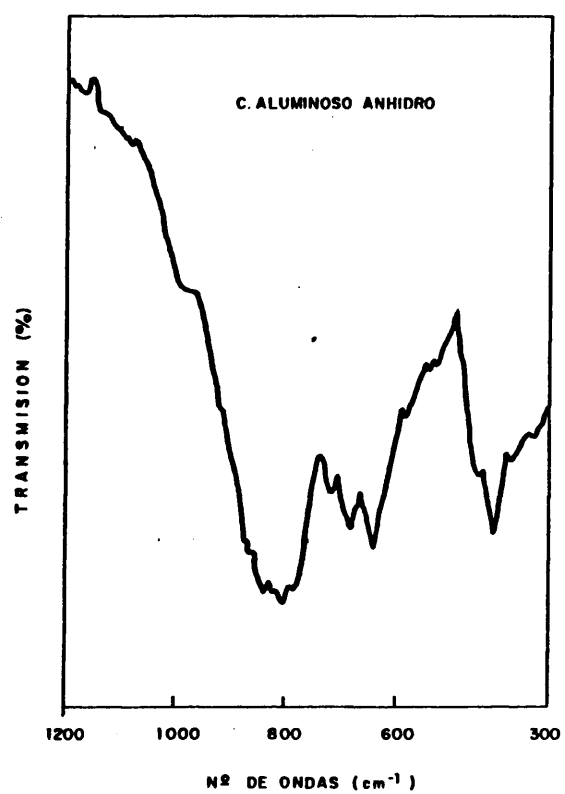


Figura 8.- Espectro IR del cemento aluminoso anhidro.

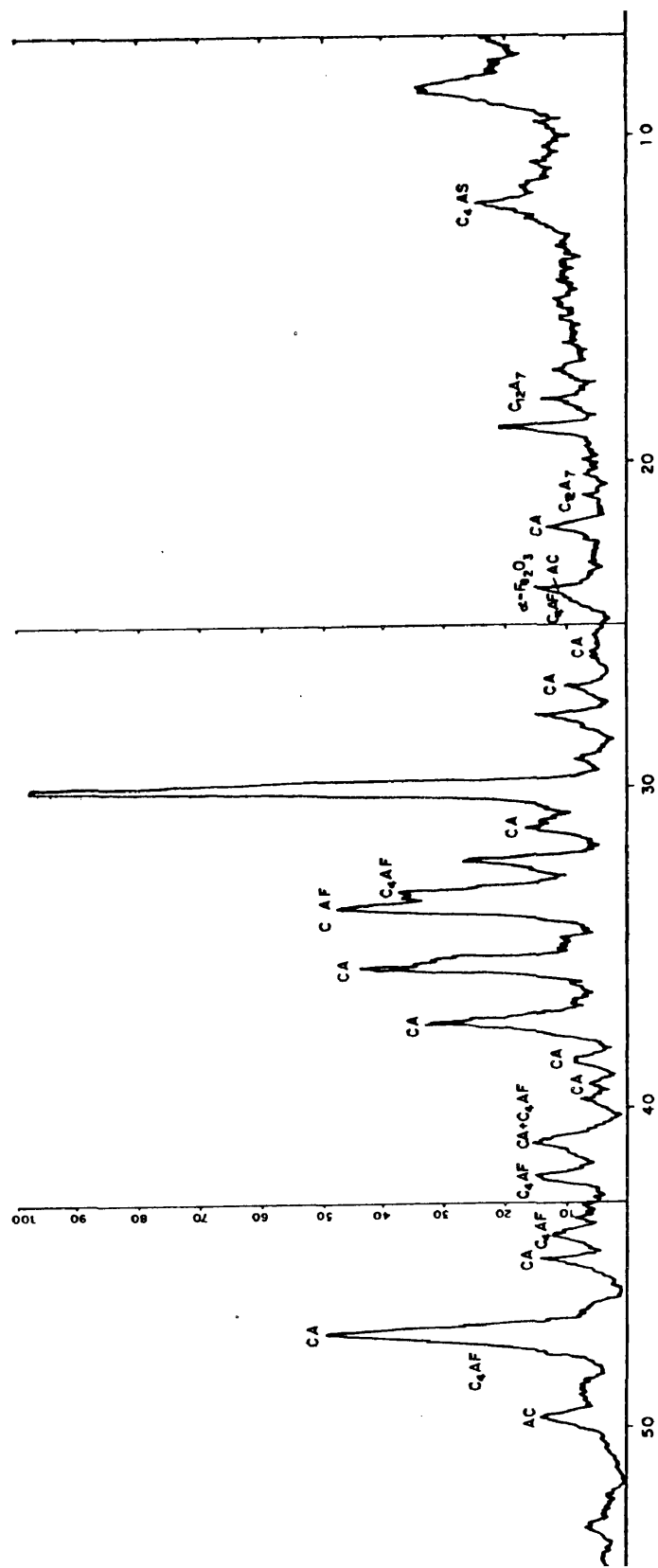


Figura 7.- Difractograma correspondiente al cemento aluminoso anhidro.

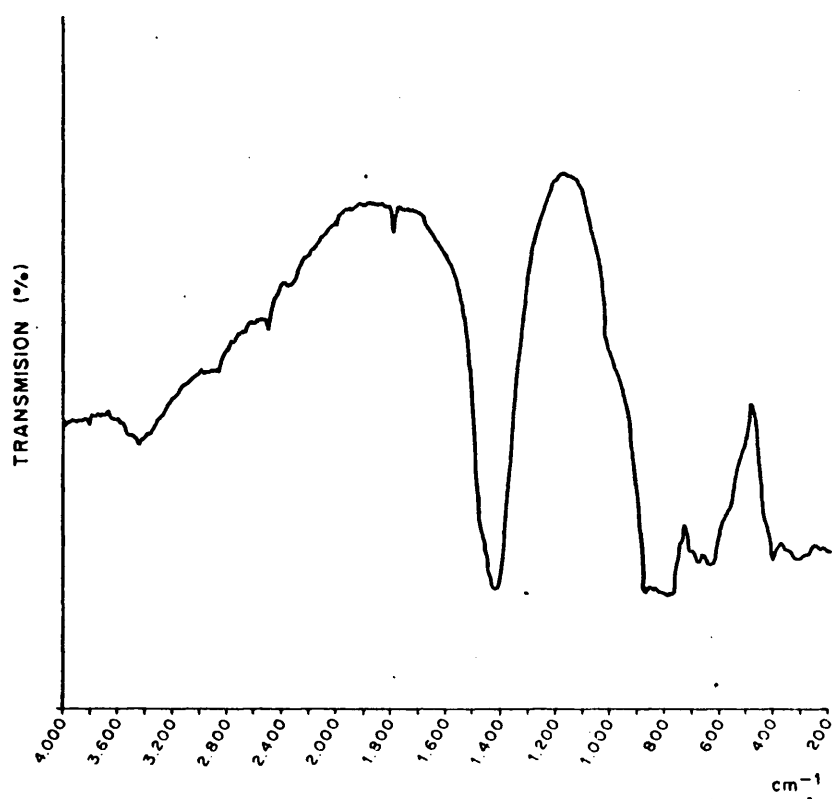


Figura 8.- Espectro IR correspondiente a la mezcla (80% Cemento Aluminoso + 20% CaCO_3).

Como es sabido, el espectro de una mezcla de sustancias en la superposición de los espectros de las sustancias aisladas.-- Por consiguiente el espectro IR del cemento aluminoso anhidro-- mezclado con CaCO_3 , calcita, da las bandas características de-- ambas sustancias. En el Apartado V.1.4., se ha descrito el es-- pectro correspondiente al cemento aluminoso anhidro. Las bandas del CaCO_3 , calcita, se dan con su intensidad relativa y su asignación en la Tabla IV. En este mismo cuadro se dan los valores de la vaterita y aragonito. Los espectros correspondientes de - tales compuestos están representados en las figuras 7, 8, 9, del Anejo III.

V.1.7. Difractograma de Rayos X de la mezcla (Cemento aluminoso anhidro + 20% CaCO_3).

En la figura 9, aparece el difractograma de Rayos X de la mezcla de cemento aluminoso anhidro con un 20% de CaCO_3 , añadido al peso total de cemento.

En él pueden verse superpuestos los espectros de Rayos X-- de las dos especies presentes: CaCO_3 , calcita, y el propio cemento anhidro, cuyo espectro de Rayos X ha sido estudiado anteriormente en el Apartado V.1.5. En la Tabla I del Apartado III-- dedicado al estudio teórico de la carbonatación del cemento aluminoso, se da el valor de 20 de un pico de la línea principal-- del espectro DRX correspondiente a la calcita. Asimismo, en la dicha tabla aparecen los valores de 20 para la línea principal de identificación de los espectros IR de las fases vaterita y - aragonito.

V.1.8. Termograma del cemento aluminoso.

En la Figura 10 aparecen las curvas termogravimétrica (TG) y derivatométrica (DTG) del cemento aluminoso anhidro.

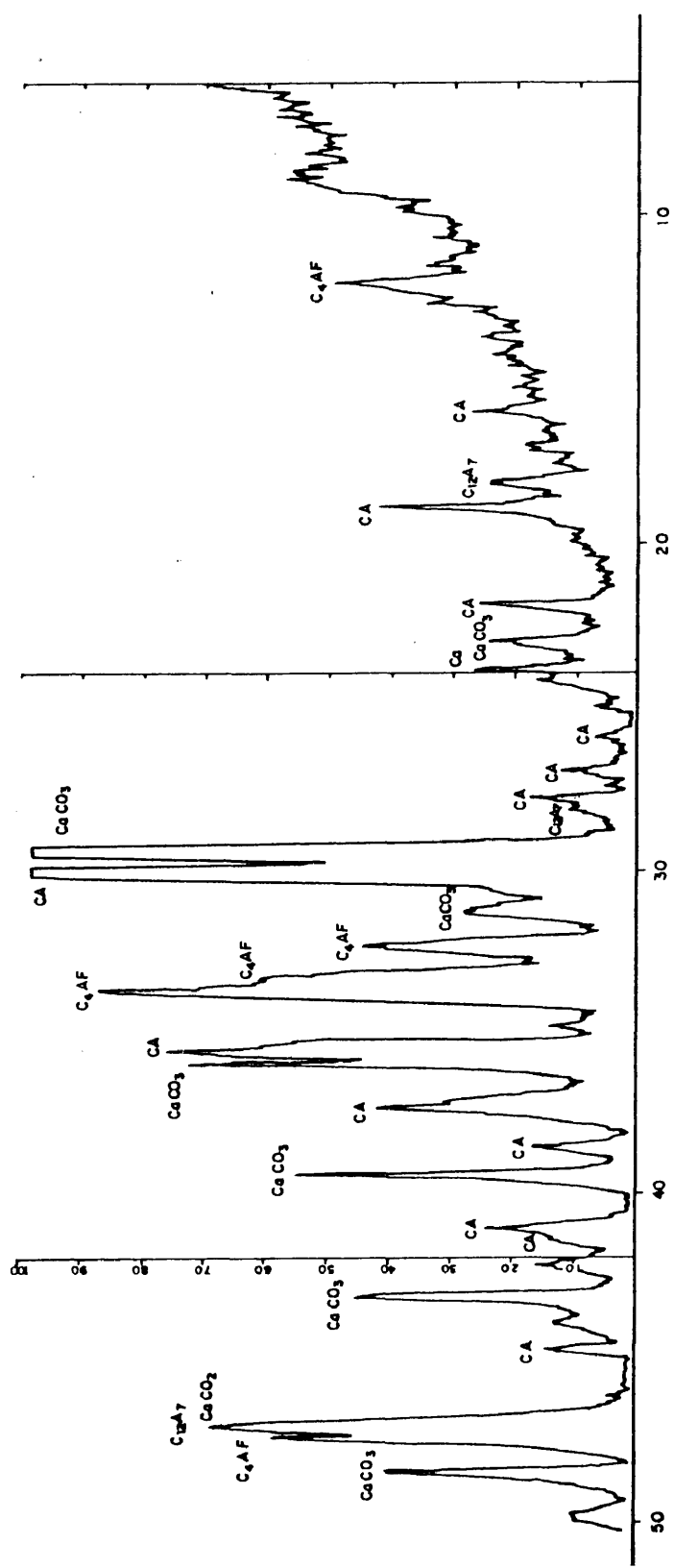


Figura 9.- Difractograma correspondiente a la mezcla (80% Cimento Aluminoso + 20% $CaCO_3$).

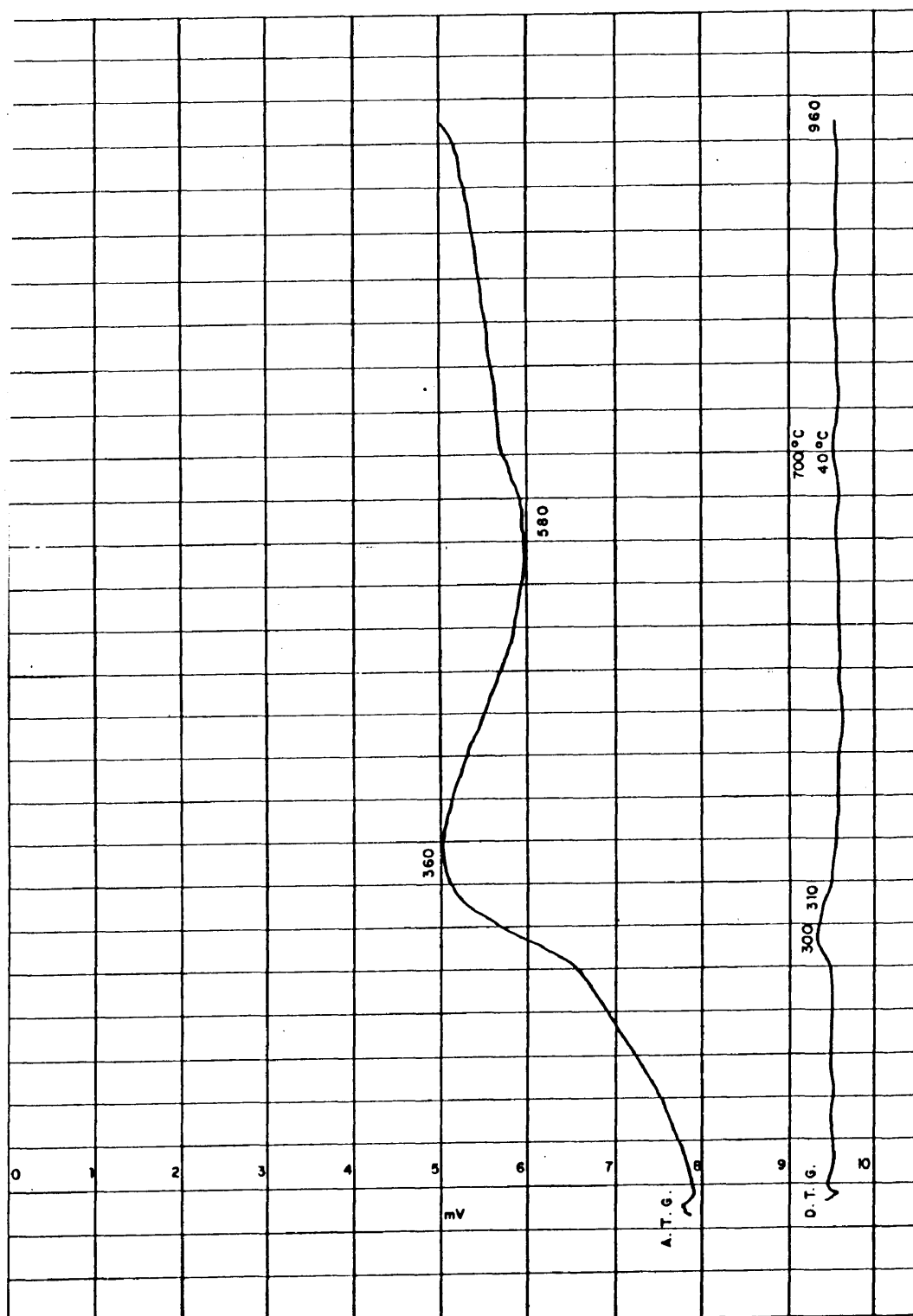


Figura 10.- Curvas ATG y DTG correspondientes al cemento aluminoso anhidro.

V.2. Análisis químico de los aceros.

Los resultados obtenidos en el análisis químico de los --- aceros fueron los siguientes:

Mn	1'30
Si	0'39
P	<0'02 (0'014)
Cr	<0'1 (0'08)
C	0'25
S	0'028

V.3. Determinación de la relación agua-cemento óptima en--- el curado a 80°C desde el punto de vista de sus resistencias mecánicas.

Se consideró necesario realizar un estudio de distintas relaciones agua- cemento en la fabricación de las probetas curadas a 80°C y su incidencia sobre las resistencias mecánicas.

A tal fin se fabricaron probetas de mortero 1:3 de cemento aluminoso, de 4x4x16 cm., utilizando distintas relaciones agua-cemento- a/c = 0'42; 0'44 y 0'46. Por estar éstas comprendidas entre la relación a/c= 0'4, valor máximo permitido en la fabricación normal de hormigón de cemento aluminoso y la relación--- a/c= 0'5, valor obligado por el RC-75 en la fabricación normal de mortero de dicho cemento.

Las probetas, después de fabricadas, se hidrataron en atmósfera saturada de humedad, durante 24 horas a la temperatura de 80°C. A esa edad, se rompieron a flexotracción y compresión.

En la Tabla IX aparecen los valores de las resistencias mecánicas a flexo-tracción y compresión de las probetas así curadas obtenidos a la edad de 24 horas, para las distintas relaciones a/c empleadas.

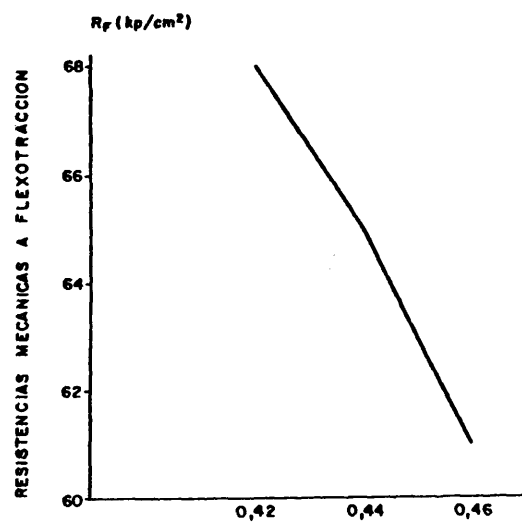
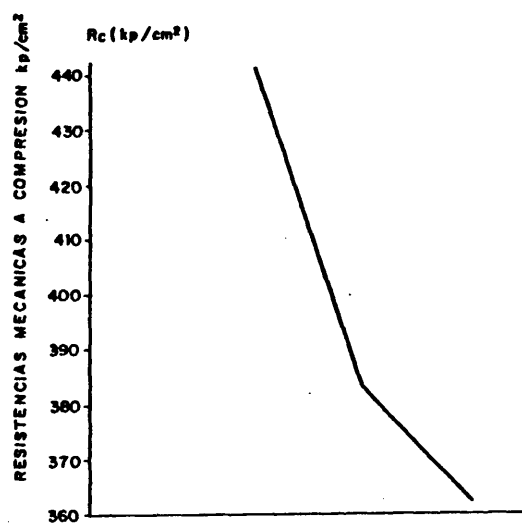


Figura 11.- Determinación de la relación a/c idónea en el curado a 80°C. Influencia de la relación a/c en las resistencias mecánicas.

TABLA IX

Influencia de la relación a/c sobre las resistencias mecánicas en el curado térmico a 80°C.

Relación a/c	Proporciones	Rf(Kp/cm ²)	Rc(Kp/cm ²)
0'42	210 c.c. H ₂ O/500 gr. cemento	68 (x)	441
0'44	220 c.c. H ₂ O/500 gr. cemento	65	383
0'46	230 c.c. H ₂ O/500 gr. cemento	61	362

(x) Cada uno de los valores de las resistencias mecánicas-dados, son media aritmética de tres probetas.

La Figura 11 muestra la influencia de la relación a/c en las resistencias mecánicas, en el curado a 80°C.

Probetas de 1x1x6 cm., con la relación a/c= 0'42, curadas durante la misma edad de 24 horas, a la misma temperatura, 80°C, permitieron la obtención de los valores:

$$Rf = (Kp/cm^2) = 66 Kp/cm^2$$

$$Rc \quad " \quad " \quad = 479 Kp/cm^2$$

valores medios de tres probetas. Esto significa un mismo orden de magnitud entre las resistencias mecánicas de probetas de --- 4x4x16 cm² y probetas de 1x1x6 cm, con la misma relación a/c.

V.4. Utilización de un superfluidificante sobre el cemento aluminoso tratado a 80°C durante su hidratación.

La relación agua-cemento es un factor decisivo en el desarrollo de resistencias mecánicas del mortero endurecido. Por eso, una vez determinada la relación a/c óptima en el mortero de cemento aluminoso curado a 80°C, se pensó en la utilización de un superfluidificante que rebajara la relación a/c y permitiera, mediante un aumento de la fluidez de su masa, disminuir la porosidad del mortero, efecto éste íntimamente ligado al desarrollo

arrollo de resistencias mecánicas.

Se fabricaron probetas de mortero 1:3, de 1x1x6 cm, utilizando mediante la adición del fluidificante, las relaciones---- a/c= 0'40 y 0'38; relaciones éstas más bajas que la normalmente utilizada en el resto de los ensayos del presente trabajo, es-- decir, 0'42.

Se utilizaron como agua de amasado, disoluciones del super fluidificante en las concentraciones: 1°/oo, 1°/5oo, 1%.

Las probetas fabricadas en estas condiciones se curaron a 80°C y 100% HR, durante 24 horas, rompiéndolas a continuación a flexo-tracción y compresión.

Las resistencias obtenidas son las que aparecen en las Ta-blas X y XI y se representan en la Figura 11.

La Figura 12 representa el diagrama de Rayos X correspon-- diente a una muestra de mortero con 1°/oo de aditivo.

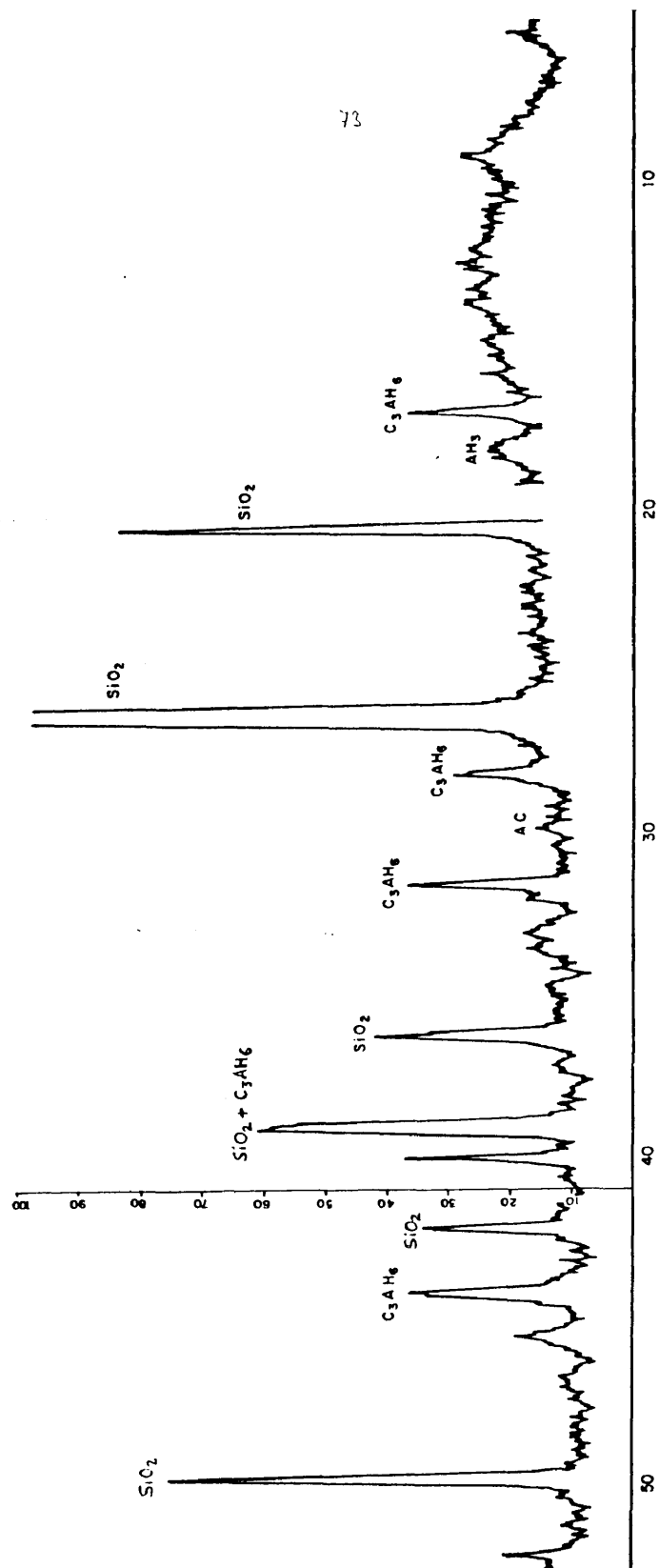


Figura 12.- Difractograma correspondiente a probetas con 1% de superfluidificante, hidratadas durante 24 horas a 80°C .

TABLA X

Resistencias mecánicas de probetas con relación $a/c = 0.4$ con--
superfluidificante en las proporciones: 1%, 1°/500 y 1°/100.

1%		1°/500		1°/100	
Rf(Kp/cm ²)	Rc(Kp/cm ²)	Rf(Kp/cm ²)	Rc(Kp/cm ²)	Rf(Kp/cm ²)	Rc(Kp/cm ²)
83	416	108	504	163	512
95	419	98	412	174	465
78	395	100	435	173	445
87	361	96	419	132	481
97	464	118	544	175	484
84	390	112	469	157	522
114	430	123	539	87	554
78	478	120	558	82	589
86	439	161	490	89	585
92	503	132	549	98	626
80	469	146	573	74	566
85	458	127		123	
X 88	435	120	499	127	530
S 10	41	19'6" 20	58	39'98" 40	58

TABLA XI

Resistencias mecánicas de probetas con relación a/c= 0'38, con-
superfluidificante en las proporciones: 1%, 1°/500 y 1°/00.

1%		1°/500		1°/00	
Rf(Kp/cm ²)	Rc(Kp/cm ²)	Rf(Kp/cm ²)	Rc(Kp/cm ²)	Rf(Kp/cm ²)	Rc(Kp/cm ²)
89	499	83	510	102	615
99	507	113	527	86	601
89	559	112	545	96	696
143	515	104	580	110	602
86	522	103	504	83	756
126	547	114	593	95	595
90	549	121	482	218	688
79	605	131	503	183	675
102	510	77	411	135	674
80	640	136	463	160	654
74	585	86	508	150	694
86	484	152	566	212	
X 85	543	111	516	136	659
S 20	47	22	51	48	51

A la vista de los resultados, puede decirse que las resistencias mecánicas aumentan al disminuir la relación a/c desde 0'4 hasta 0'38 para una misma proporción de aditivo.

Para la relación a/c= 0'4, se observa un aumento de las resistencias mecánicas a compresión a medida que la proporción -- del superfluidificante disminuye, siendo la proporción óptima-- la del 1°/oo. Lo mismo ocurre con las resistencias mecánicas a flexión, esto hace pensar que tal cantidad de agua es alta para la capacidad fluidificante del aditivo en tales proporciones.

Para la relación a/c =0'38, la proporción óptima de aditivo es nuevamente el 1°/oo, dando resistencias del orden de:
 $a/c = 0'38 \quad R_f = 136 \text{ Kp/cm}^2 \quad R_c = 659 \text{ Kp/cm}^2$.

De la observación del difractograma de Rayos X, de la Figura (12), se ve la hidratación prácticamente total del CA en--- C_3AH_6 y AH_3 sin que el aditivo intervenga en la reacción.

Si comparamos las resistencias obtenidas con las que aparecen utilizando la relación a/c=0'42, sin aditivo, durante el mismo tiempo (Apartado V.3.), con obtención de las mismas fases, vemos que éstas son considerablemente inferiores: a/c= 0'42:---
 $R_f = 68 \text{ Kp/cm}^2 \quad R_c = 441 \text{ Kp/cm}^2$. Sin aditivo.

De esta forma, se hace palpable el efecto positivo sobre-- las resistencias mecánicas del fluidificante al rebajar la cantidad de agua, mejorando, además la trabajabilidad del mortero. En el apartado (VI.3), se discute su efecto sobre la corrosión--- de las armaduras.

V.5. Estudio del efecto de la temperatura sobre la hidratación en función del tiempo.

Las probetas, inmediatamente después de amasadas, con las relaciones a/c= 0'42 y cemento; arena= 1:3, se introdujeron dentro de sus moldes en una cámara de hidratación con el 100% de--- H.R, sometida a una temperatura superior a los 30°C. Una vez--- fraguadas las probetas fueron desenmoldadas y mantenidas en la-

misma cámara durante un período de 28 días. Pasado este tiempo, se rompieron a flexotracción y compresión, realizando asimismo sus análisis por IR y por DRX.

T^{as} utilizadas en la hidratación.

Para el estudio de la aparición y formación de fase cúbica durante la hidratación de las probetas de mortero de cemento -- aluminoso, se utilizaron temperaturas comprendidas entre los 30°C y 100°C, no superando la última, por presentar ésta problemas de ebullición.

Las temperaturas utilizadas fueron: 40°C, 60°C y 80°C.

V.5.1. Estudio por espectroscopía IR de los compuestos formados.

Resultados e interpretación.

Los resultados obtenidos por espectroscopia IR, se valoran desde un aspecto cualitativo, aun cuando por los estudios comparativos entre los distintos espectros se pueden determinar de -- forma relativa las proporciones de los compuestos presentes en las muestras estudiadas.

En la Figura 13 se dan los espectros IR de las muestras de mortero 1:3 hidratadas durante 28 días en atmósfera saturada de humedad a las temperaturas de 40°C, 60°C, 80°C y 100°C; curvas- 1, 2, 3, 4, respectivamente.

En todos los casos, se observan espectros muy similares, -- si bien es de destacar un aumento progresivo en la definición -- y nitidez de las bandas de absorción a medida que la temperatura aumenta, de manera que, el espectro de la muestra de 100°C, -- curva 13-4, es aquél en el cual este efecto es más acusado. Este hecho es interpretado como un aumento en la cristalinidad y orden en la estructura a medida que la temperatura de hidratación aumenta.

En todos los espectros IR, aparecen las bandas de absorción características de la sílice, procedente de la arena de los mor

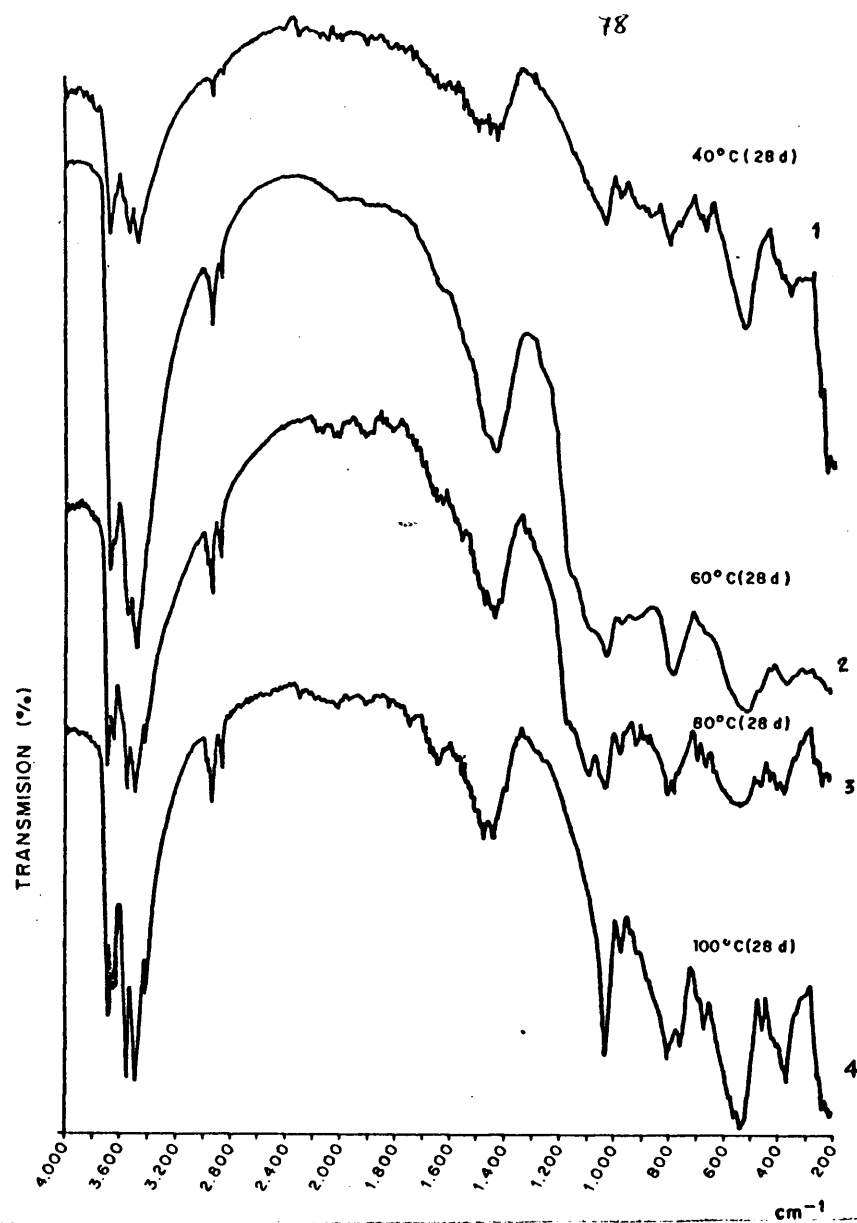


Figura 13.- Espectros IR de probetas de mortero 1:3 , hidratadas durante 28 días a 40°C, 60°C, 80°C y 100°C.

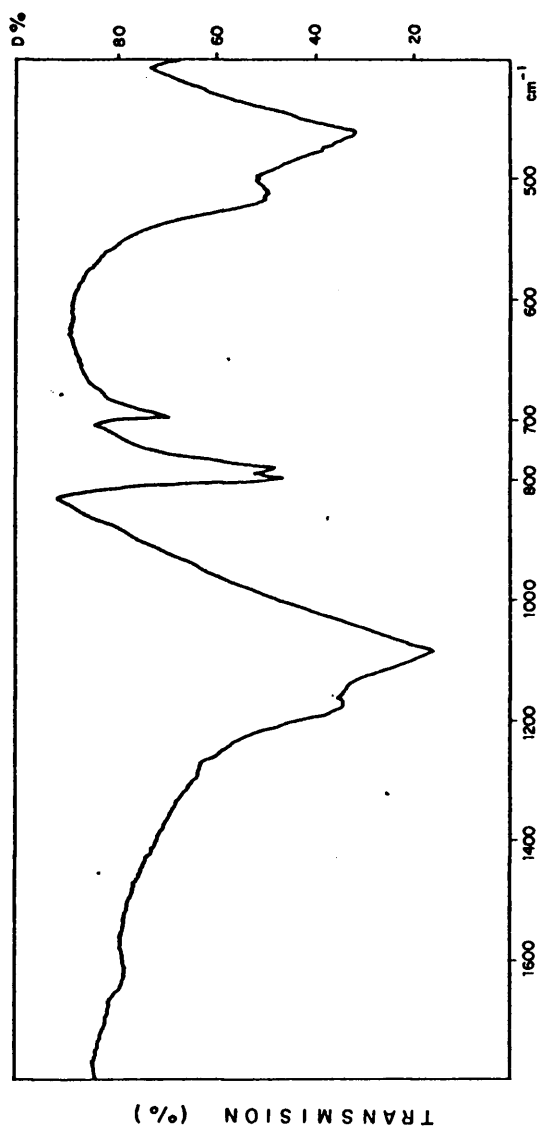


Figura 1A.- Espectro IR del SiO₂.

teros. El espectro correspondiente al SiO_2 se da en la figura--14. Este compuesto aparece asimismo como fondo en todos los espectros IR a lo largo del presente trabajo.

En todos los espectros se pone de manifiesto la presencia de fase cúbica hidratada, C_3AH_6 , con sus bandas de absorción---características en 3670 cm^{-1} , aguda y bien definida, debida a-- OH^- libres, y en la zona comprendida entre $500\text{--}600\text{ cm}^{-1}$, donde aparece una banda ancha, aunque bien definida, asignada a vi---braciones Al-O; tales bandas concuerdan con las del espectro de C_3AH_6 , que aparece en la figura (2) del Anejo III.

, Asimismo se detecta hidróxido de aluminio, en su forma de gibbsita o $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$, con sus bandas específicas debidas a:---
-1. Vibraciones de valencia OH^- en 3615 , 3520 , 3445 , 3390 cm^{-1} y 3375 cm^{-1} , respectivamente. La última, débil y nítida, sóloa---mente se detecta en el espectro representado en la curva 13-4, correspondiente a la muestra hidratada a 100°C , debiéndose tal-resolución a un aumento en la cristalinidad por efecto de la --temperatura.

-2. Vibraciones de deformación H-O-H en 1630 cm^{-1} , donde aparece una absorción ancha y difusa tanto más definida, cuanto a---mayor temperatura se trató la muestra en estudio.

-3. Vibraciones Al-OH en 1102 cm^{-1} , hombro, y 1030 cm^{-1} , banda aguda y bien definida. Las bandas en 970 , 920 , 800 , 745 , 670 ,-- 562 cm^{-1} y en 455 y 425 cm^{-1} , éstas dos últimas agudas y débi---les, no son, en forma individual, claramente asignables a unas-vibraciones determinadas. Hay absorciones de "esqueleto", y de-coordinaciones tetraédricas y octaédricas Al-O y Al-OH. En todo caso, las bandas de absorción debidas a vibraciones de octaedros aparecen normalmente a frecuencias inferiores que las debidas a tetraedros.

Todas las bandas citadas se corresponden con las del espectro dado para la gibbsita, que aparece en el apartado correspondiente al anejo III, fig. 3.

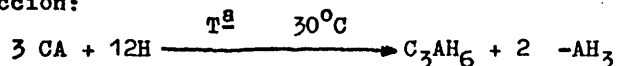
Volant en (90) afirma que todo el agua en la gibbsita está químicamente combinada bajo forma de hidroxilos.

En todos los espectros de la Figura 13, se detecta además-

una banda de absorción entre $1400-1500\text{ cm}^{-1}$ de CO_3^{--} , debida a CaCO_3 amorfo, que procede de meteorización. Este efecto está de acuerdo con el mencionado por Volant (90) de que los aluminatos de calcio hidratados son extremadamente sensibles a la acción del anhídrido carbónico, de tal manera que es muy difícil evitar la carbonatación de la muestra.

Resumen.

Todo ello sirve para demostrar que la hidratación del CA a temperaturas superiores a los 30°C , da lugar a la aparición del aluminato cúbico hexahidrato, C_3AH_6 , y de la gibbsita, según la reacción:



V.5.2. Difractogramas de RX de muestras curadas con tratamiento térmico durante su hidratación.

Igual que en el caso de la espectroscopia IR los resultados obtenidos por difracción de Rayos X permiten un estudio cualitativo de las muestras, si bien, mediante los estudios comparativos entre los distintos difractogramas, se pueden determinar de forma relativa las proporciones de los compuestos presentes en las muestras estudiadas.

La figura 15 muestra el difractograma de Rayos X, de probetas hidratadas durante 28 días a 40°C . En él se observan los picos característicos correspondientes al espectro de C_3AH_6 , y al de la gibbsita o $\gamma\text{-Al(OH)}_3$; asimismo se comprueba la desaparición de los picos correspondientes al aluminato monocálcico anhidro CA, lo que demuestra la total hidratación del cemento.

Se detecta SiO_2 , perteneciente a la arena del mortero con sus picos característicos, que aparecen igualmente en todos los difractogramas a lo largo del presente trabajo.

No se observa CaCO_3 en el espectro DRX de la Fig. 15, lo que confirma la teoría expuesta en el anterior apartado V.5.1,-

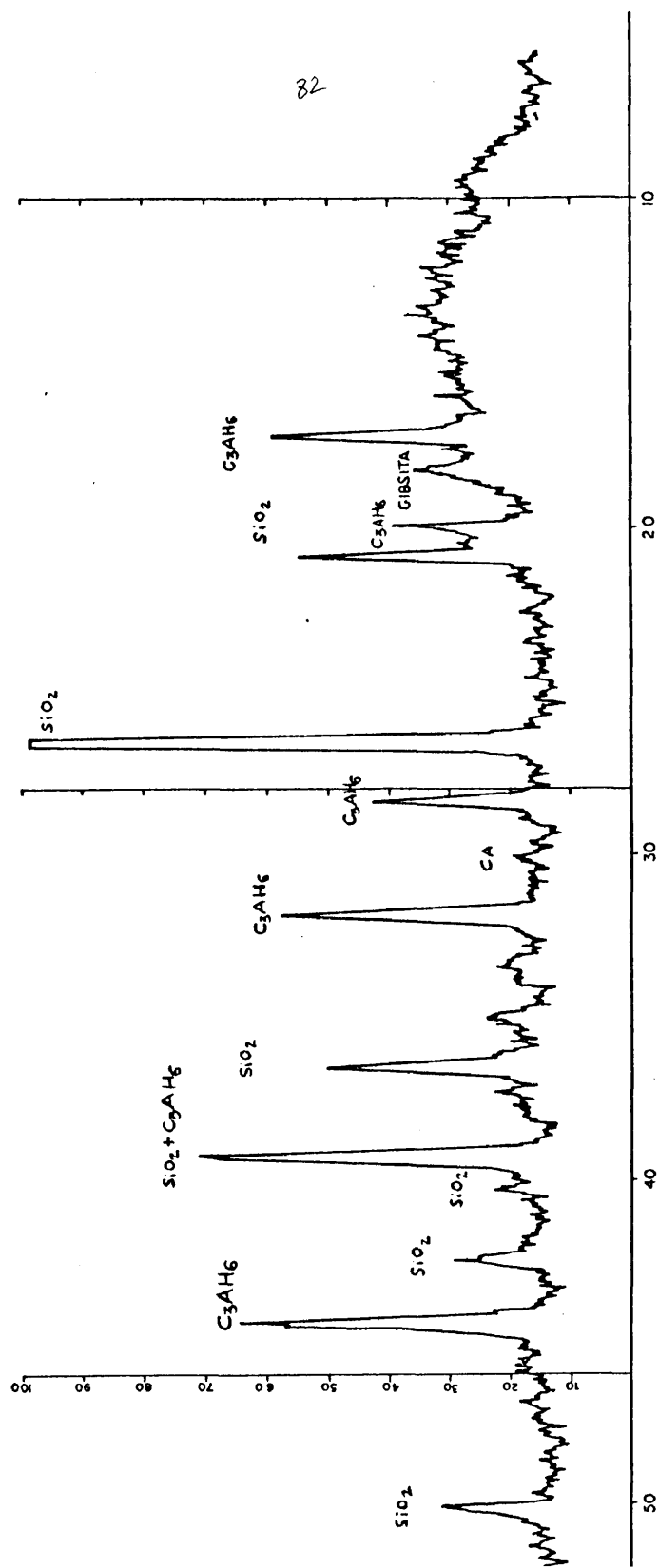


Figura 15.- Difractograma correspondiente a probetas de mortero 1:3, hidratadas a 40°C durante 28 días.

correspondiente al estudio por espectroscopia IR, en el que se afirmaba la existencia de un carbonato cálcico amorfo, y por tanto no detectable por Rayos X, proveniente de la meteorización de los aluminatos del cemento anhidro.

V.5.3. Resistencias mecánicas de las probetas del mortero-1:3 de cemento aluminoso hidratadas durante 28 días a 20°C, 40°C, 60°C y 80°C.

Se obtuvieron los valores correspondientes a las resistencias mecánicas a flexión y compresión a la edad de 28 días, de series de probetas hidratadas a 40°C, 60°C y 80°C, utilizando como referencia una serie de probetas curadas a 20°C, durante el mismo periodo de tiempo. El número de probetas fabricadas para cada una de las series fue de 12.

La tabla XII muestra las resistencias mecánicas a flexotracción y compresión para todas las temperaturas citadas a la edad de 28 días.

TABLA XII

Resistencias mecánicas a flexotracción y compresión de probetas hidratadas durante 28 días a temperaturas de: 20°C, 40°C, 60°C y 80°C.

20°C		40°C		60°C		80°C	
Rf	Rc	Rf	Rc	Rf	Rc	Rf	Rc
143	845	92	542	159	614	176	835
131	831	118	588	112	639	183	791
109	908	106	604	148	662	135	789
143	850	129	619	142	747	143	803
116	878	135	595	144	699	176	756
112	971	119	597	153	667	223	820
128	734	109	564	124	704	141	735
108	851	103	590	125	735	227	870
171	718	107	546	133	664	152	810
187	828	105	548	168	698	137	785
149	826	120	594	142	782	170	778
179	986	120	580	152	772	144	813
X 140*	852*	113*	580*	142*	698*	167*	799*
S 27	79	12	25	16	52	32	35
E 18	52	8	17	11	34	21	23
Límites 904-800 121-105 597-563 152-130 732-664 188-146 822-776							

(*) Kp/cm^2

En ella se observa un aumento de las resistencias mecánicas a medida que la temperatura de hidratación se hace mayor, tanto a flexotracción como a compresión; y así, en el caso de las probetas mantenidas a 80°C durante 28 días, se obtienen las mejores resistencias.

El aumento de las resistencias con la T^a lo consideramos debido a un aumento de la cristalinidad u ordenamiento de la estructura correspondiente al hidrato, ya que desde las primeras horas de hidratación aparece la misma estructura hidratada.

V.6. Estudio del efecto del CO₂ sobre el cemento sluminoso tratado térmicamente durante su hidratación. Estudio de la relación: tiempo de tratamiento/formación de compuestos.

Una vez hidratadas las probetas, se carbonataron mediante la adición de CO₂ gaseoso. Para estudiar el efecto del tiempo sobre las propiedades finales de las muestras tras el curado, se emplearon dos edades de hidratación distintas: una larga (28 días) y otra corta (horas), carbonatando a continuación.

A/Probetas hidratadas durante un período de 28 días.

Las probetas de mortero 1:3, se hidrataron durante 28 días a 40°C, 60°C y 80°C respectivamente, en atmósfera saturada de humedad. A continuación se las carbonató mediante la adición de CO₂ por espacio de 3 días a dos temperaturas distintas: 20°C y la propia temperatura de curado (40°, 60° y 80°C, respectivamente).

V.6.1. Espectros IR.

En las figuras 16 y 17 se dan los espectros IR correspondientes a las muestras hidratadas 28 días a 40°, 60° y 80°C y posteriormente carbonatadas a tres días a 20°C (Fig. 16) y a las propias temperaturas de curado (Fig. 17).

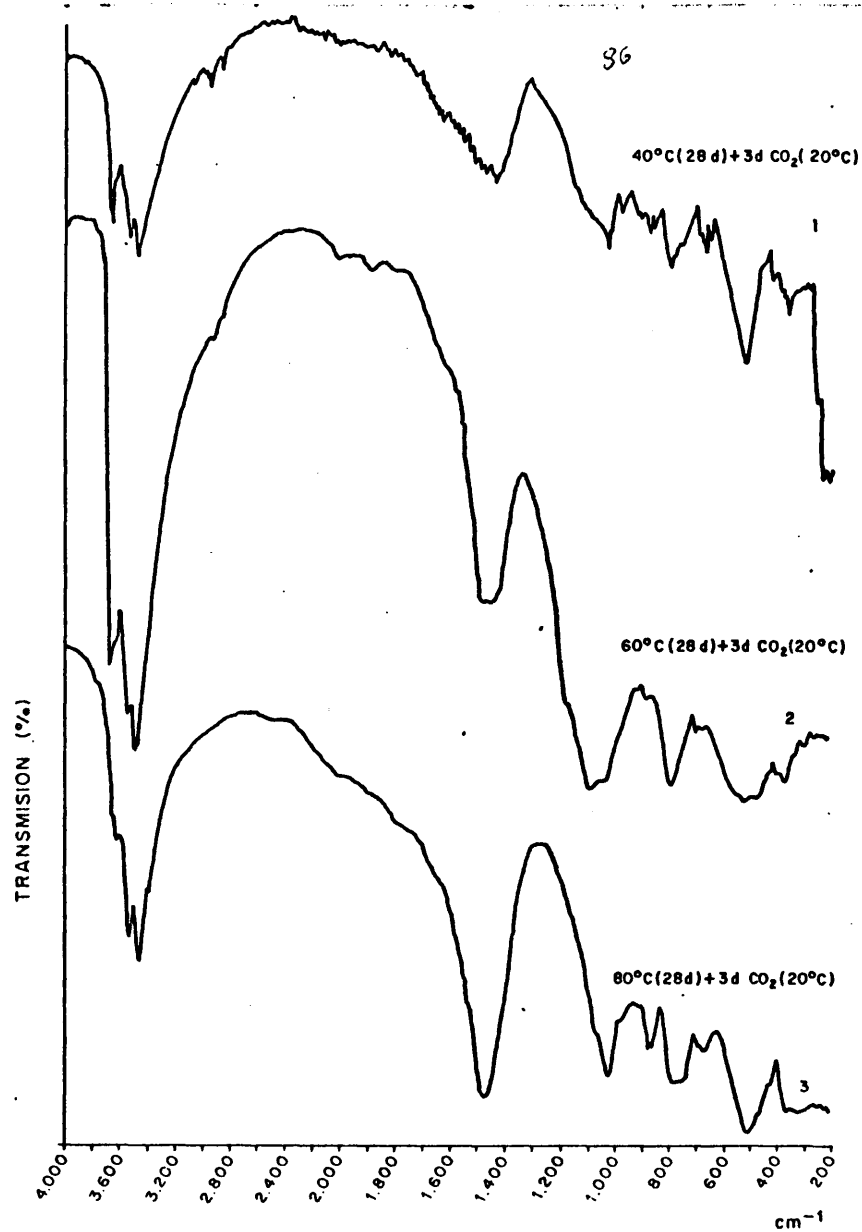


Figura 16.- Espectros IR de probetas hidratadas durante 28 días a 40°C (Curva 1), 60°C (Curva 2), 80°C (Curva 3) y carbonatadas durante 3 días a 20°C.

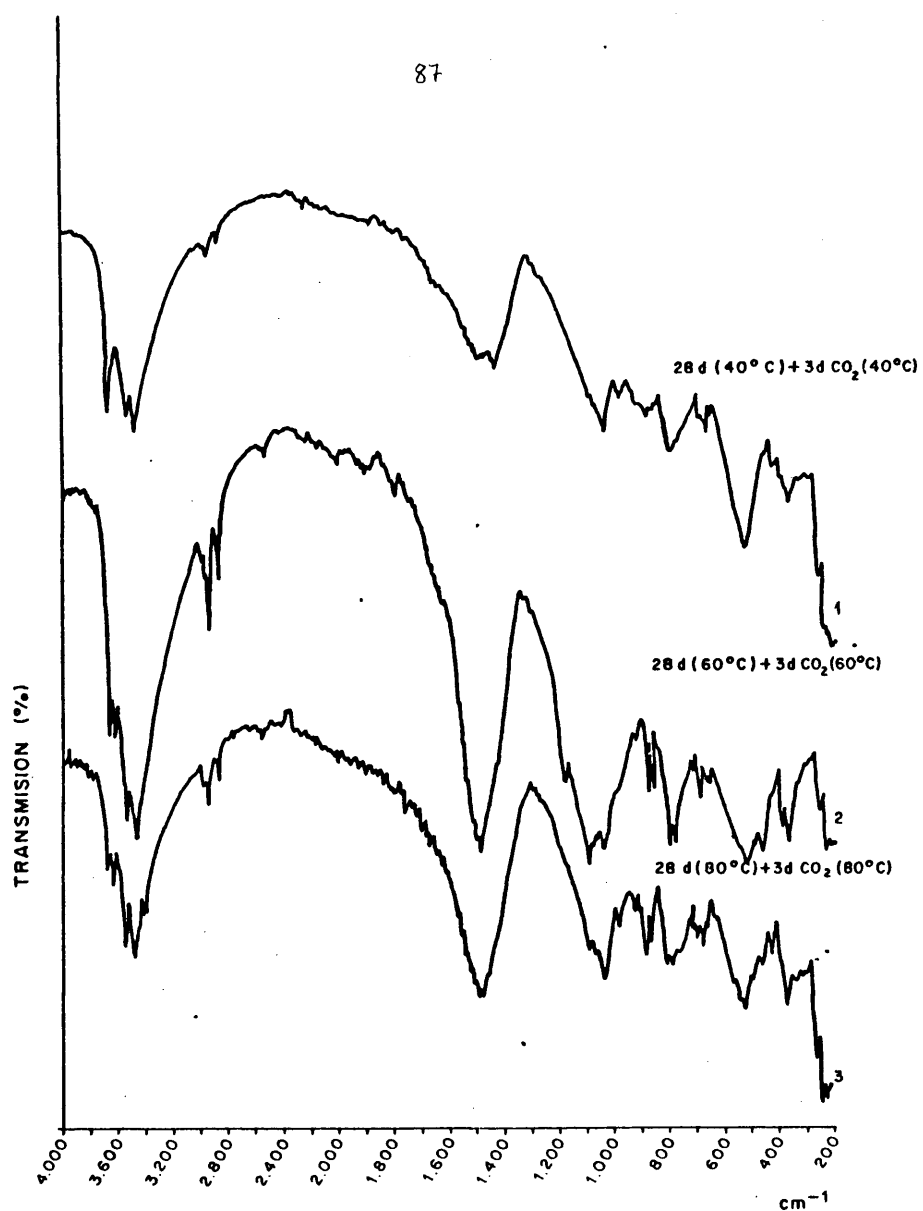


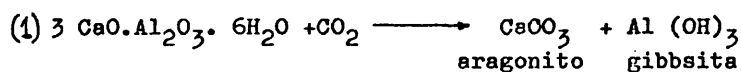
Figura 17.- Espectros IR de las probetas hidratadas durante 28 días a : 40°C y carbonatadas 3 días a 40°C (Curva 1).
60°C y carbonatadas 3 días a 60°C (Curva 2).
80°C y carbonatadas 3 días a 80°C (Curva 3).

En todos los espectros de las figuras 16 y 17, se detecta en mayor o menor proporción cierta cantidad de fase cúbica C_3AH_6 residual, que permaneció sin carbonatar después del tratamiento con CO_2 . En las curvas 1 y 2 de la Figura 16, correspondientes a probetas hidratadas a $40^\circ C$ y $60^\circ C$ respectivamente, y carbonatadas a $20^\circ C$ puede verse una banda aguda en 3670 cm^{-1} , así como una ancha y bien definida en la zona comprendida entre $600-500\text{ cm}^{-1}$.

Ambas bandas, debidas a la presencia de C_3AH_6 presentan una intensidad considerablemente superior a las que aparecen en las mismas frecuencias en los espectros de las demás muestras. Esto demuestra que la carbonatación, realizada a $20^\circ C$, es mínima en probetas hidratadas durante 28 días a $40^\circ C$ y $60^\circ C$, ya que se detecta fase cúbica, C_3AH_6 , sin carbonatar, en proporciones considerables.

En las curvas 3 de las figuras 16 y 17, pertenecientes a los espectros de las muestras hidratadas durante 28 días a $80^\circ C$, se observa que las bandas que en los anteriores espectros aparecían en la zona comprendida entre $600-500\text{ cm}^{-1}$, aparecen ahora con una intensidad relativa considerablemente inferior, observándose la misma variación en 3670 cm^{-1} .

En efecto, en el caso de las probetas hidratadas a $80^\circ C$ y posteriormente carbonatadas a $20^\circ C$, la cantidad de fase cúbica-residual es muy escasa, aún cuando la carbonatación fue bastante más profunda que en los dos casos anteriores, de hidratación a $40^\circ C$ y $60^\circ C$. Una gran parte del hidrato C_3AH_6 , evolucionó de acuerdo con la reacción siguiente:



Como consecuencia podemos afirmar que la presencia de fase cúbica es tanto menor cuanto mayor es la temperatura de hidratación y carbonatación de la muestra.

En la zona de valencia OH y de deformación H-O-H, se observan bandas debidas a la gibbsita ($\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$). en las frecuen--

cias siguientes: 3685, 3616, 3520, 3445, 3390, 3372 y 1630 cm^{-1} . El resto de las bandas de los espectros en estudio aparecen en 1102, 1030, 970, 800, 745, 670, 562, 540, 476, 455, 425 cm^{-1} .--- Tales bandas, se detectan en todos los espectros en una intensidad relativa mayor a medida que la carbonatación avanza.

Las bandas de absorción de la gibbsita que se dan en la--- Figura 3 del Anejo III coinciden con las existentes en los es--pectros de las muestras en estudio.

En cuanto a las fases carbonatadas presentes, se observa--- que el espectro 16-1 de la muestra hidratada a 40°C y carbonatada a 20°C , presenta en la región espectral comprendida entre--- $1500\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ una banda de absorción de intensidad media, en--- 1435 cm^{-1} que se atribuye a la calcita; mientras que, en los -- espectros 16-2 (probetas hidratadas a 60°C y carbonatadas a --- 20°C) y 17-1 (probetas hidratadas a 40°C y carbonatadas a 40°C), existen dos bandas de absorción muy fuertes en 1485 cm^{-1} , debi--do a la presencia de aragonito, y en 1435 cm^{-1} , típica de la--- calcita. El resto de las curvas, es decir: 16-3, 17-2 y 17-3--- presentan dentro de esa zona una sola banda de intensidad rela--tiva muy fuerte en 1485 cm^{-1} . Los espectros 1 y 2 de la figura-17 (muestras carbonatadas a 40°C y 60°C), reflejan con respecto a los espectros 1 y 2 de la figura 16, un aumento en la intensi--dad relativa de las bandas de absorción que aparecen en la zona antes citada entre $1500\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$. Tal aumento es aún mayor en--el espectro de la muestra carbonatada a 60°C que en la carbona--tada a 40°C .

De esta forma, podemos resumir que la banda de absorción--- en la zona de $1500\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ es más intensa en los espectros--- correspondientes a las muestras curadas a 80°C que a temperatu--ras inferiores.

En todos los espectros de las dos figuras: 16-17, y a medi--da que la temperatura aumenta, se observa una absorción ancha y difusa en la zona comprendida entre $300\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$, que deforma las bandas que aparecen en este intervalo de frecuencias.

Interpretación.

Cuando la adición de CO_2 sobre las muestras hidratadas a -40°C y 60°C se produce a esas mismas temperaturas (curvas 17-1 y 17-2 respectivamente), el avance de la reacción de carbonatación se ve más favorecida con respecto a las carbonatadas a 20°C . Esto lo demuestra el hecho de que las bandas características de la fase hidratada, C_3AH_6 , disminuyen entonces considerablemente.

La reacción de carbonatación es tanto más profunda cuanto la temperatura de hidratación fue más elevada.

Así, en las muestras hidratadas a 80°C y por el efecto --- expresado en la reacción (1), el C_3AH_6 presente es mínimo, tanto en las probetas carbonatadas a 20°C como en aquellas en las que la adición de CO_2 se verificó a 80°C ; caso este en el cual la reacción de carbonatación se ve más evolucionada. Esto parece indicar que cuanto mejor formada está la estructura cristalina de la fase cúbica, más susceptible es ésta de reaccionar con el CO_2 . Efecto éste que consideramos de importancia tecnológica para conseguir la estabilización del cemento aluminoso hidratado.

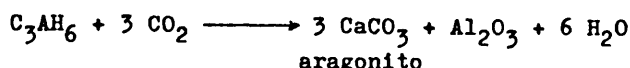
A medida que la temperatura de curado aumenta, la reacción (1) se desplaza más hacia la derecha. La fase carbonatada presente en la muestra es CaCO_3 , aragonito. En el espectro de la muestra hidratada a 40°C y carbonatada a 20°C , con carbonatación escasa, se detecta calcita, tal vez producto de la meteorización, con bandas de intensidad media. En las muestras con una carbonatación algo más avanzada (60°C hidratación + 20° carbonatación) y (40°C hidratación + 40°C carbonatación) hay calcita y aragonito, lo que da idea de una carbonatación intermedia,

En los espectros IR de las muestras hidratadas a 80°C condición óptima y carbonatadas tanto a 20°C como a 80°C aparece como fase única aragonito.

En los espectros de las muestras más carbonatadas, se observa una absorción difusa y continua que es aquí interpretada como debida a la presencia de α -Alúmina. El espectro de este---

compuesto se da en la figura 9 del Anejo III. Por otra parte, esto está de acuerdo con Vázquez y Colab. (1).

Por todo lo anterior, se demuestra que la reacción de carbonatación del cemento aluminoso hidratado durante 28 días con formación de fase cúbica C_3AH_6 , mediante la adición de CO_2 , transcorre a través de la siguiente reacción, similar a la (1)



reacción que se ve favorecida por el aumento de la temperatura de hidratación y de carbonatación.

De las temperaturas estudiadas, la de $80^\circ C$, fue la que dió los resultados óptimos en cuanto a su incidencia en la transformación de las fases hidratadas en fases carbonatadas, por efecto del CO_2 . Hecho este muy deseable, desde el punto de vista de la obtención de compuestos estables del cemento aluminoso.

V.6.2. Difractogramas de Rayos X

La Figura 18 muestra los difractogramas correspondientes a las muestras hidratadas 28 días a $40^\circ C$, carbonatadas a continuación durante 3 días con CO_2 a $20^\circ C$ (curva 1) y a $40^\circ C$ (curva 2) respectivamente.

En ambos espectros se detectan los picos correspondientes a la fase cúbica C_3AH_6 , aragonito y $K-Al(OH)_3$ o gibbsite.

Aparecen asimismo los picos de SiO_2 causados por la arena empleada en la fabricación de las probetas.

En el difractograma correspondiente a la muestra 28 días--($40^\circ C$) + 3 días CO_2 ($40^\circ C$) aparecen los picos característicos de C_3AH_6 , aragonito y gibbsite, lo que claramente indica que la carbonatación, en este caso, no fue lo suficientemente profunda como para la total transformación de la fase hidratada C_3AH_6 en las correspondientes carbonatadas. Este hecho está en perfecta concordancia con la interpretación ya dada en el anterior apartado, dedicado al estudio por espectroscopia IR de la misma muestra.

92

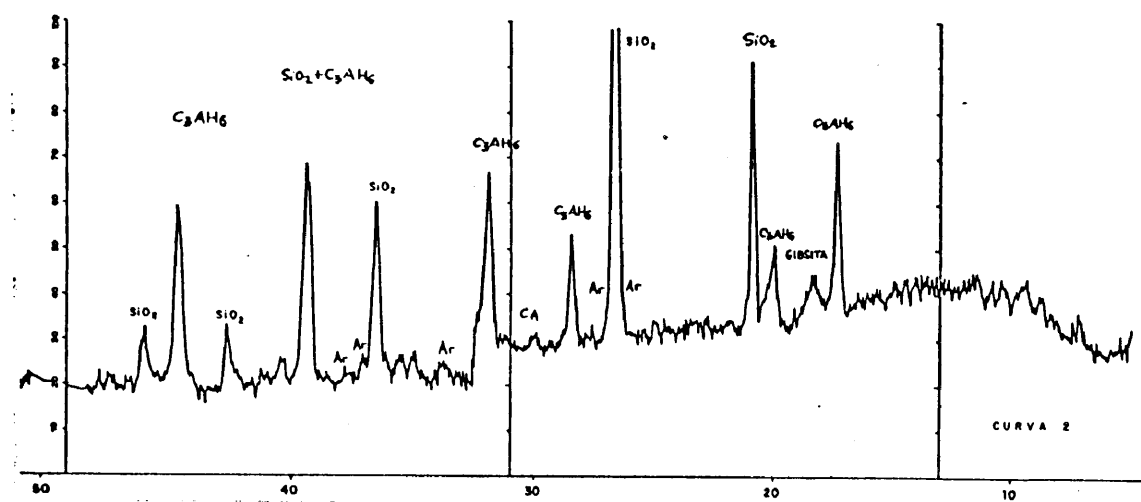
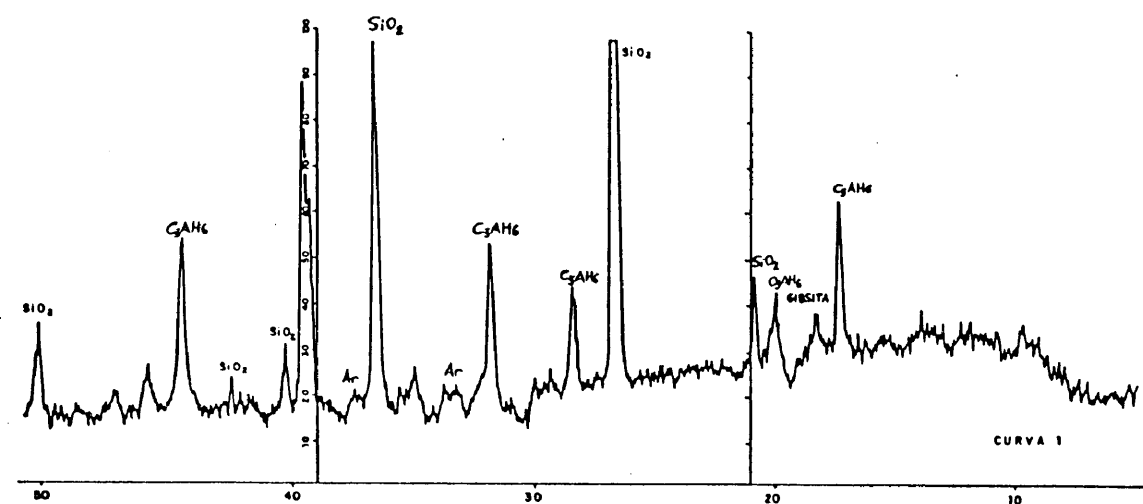


Figura 18.- Difractogramas de las probetas hidratadas durante 28 días a 40°C , carbonatadas durante 3 días a 20°C (Curva 1) y a 40°C (Curva 2).

V.6.3. Resistencias mecánicas a flexotracción.

La tabla XIII muestra las resistencias mecánicas a flexotracción de las probetas de mortero de cemento aluminoso hidratadas hasta una edad de 28 días a 40°C, 60°C y 80°C y carbonatadas durante 3 días a 20°C y la propia temperatura de la hidratación.

TABLA XIII

Resistencias mecánicas a flexo-tracción de las probetas curadas 28 días a 40°C, 60°C y 80°C, carbonatadas 3 días a 20°C y a su propia temperatura de hidratación.

T ^a hidratación	40°C		60°C		80°C	
T ^a carbonatación	20°C	40°C	20°C	60°C	20°C	80°C
	128	123	141	177	159	156
	139	109	152	161	152	144
	125	141	158	161	148	159
	149	156	145	172	134	147
	128	114	151	150	127	254
	122	128	169	149	160	300
	149	147	162	155	113	184
	115	127	141	150	174	159
	138	144	140	142	143	160
	153	125	167	96	148	173
			158	156	128	191
			154	161	147	167
			169	165	136	167
			156	110	152	177
			160	166	158	189
			193	154	167	154
			175	160		153
			(1) 178	160	(1)	173 (1)
M	134	131	159	152	155	169
S	13	15	14	20	16	40
E	11	13	7	10	9	20

De la observación de la tabla XIII de resistencias mecánicas a flexo-tracción, se deduce que las dos probetas hidratadas a 40°C y 60°C durante 28 días y posteriormente carbonatadas durante 3 días a 20°C y la propia de hidratación, tiene más influencia la temperatura de hidratación que la de carbonatación en cuanto al desarrollo de sus resistencias mecánicas a flexión, debido al hecho de que no se encuentra diferencia apreciable en las obtenidas, siendo incluso, ligeramente inferiores las resistencias de las carbonatadas a 40°C y 60°C respectivamente, -- con respecto a las carbonatadas a 20°C .

En el caso de las probetas hidratadas a 80°C , durante 28 días, la posterior carbonatación transcurre considerablemente mejor en el caso de la carbonatación a 80°C que a 20°C ; pudiendo concluir diciendo que el caso de 28 días (80°C) + 3 días CO_2 (80°C) es el que da los más altos valores de resistencias mecánicas a flexión.

V.6.4. Resistencias mecánicas a compresión.

En la tabla XIV se dan los valores de resistencias mecánicas a compresión obtenidos para las probetas curadas en las mismas condiciones que en el apartado anterior V.6.3.

TABLA XIV

Resistencias mecánicas a compresión de las probetas curadas 28 días a 40°C, 60°C y 80°C; carbonatadas 3 días a 20°C y a su propia temperatura de curado.

Tª Curado	40°C		60°C		80°C	
Tª carbonatación	20°C	40°C	20°C	60°C	20°C	80°C
	871	606	718	951	961	1.194
	816	587	812	882	836	1.213
	714	729	832	964	815	1.157
	733	820	758	977	875	1.013
	851	756	755	883	777	1.213
	680	850	758	971	863	1.026
	769	783	754	926	934	999
	604	818	811	936	818	995
	736	889	836	977	837	1.063
	808	862	828	953	881	1.009
			790	934	730	999
			766	885	746	1.066
			727	982	998	1.031
			818	865	931	1.259
			734	945	836	1.120
			756	883	855	1.194
			711	899	890	1.498
			(1) 755	(1) 915	(1) 829	(1) 1.384
M	758	770	773	929	856	1.135
S	82	113	41	39	70	143
E	70	97	21	20	36	73

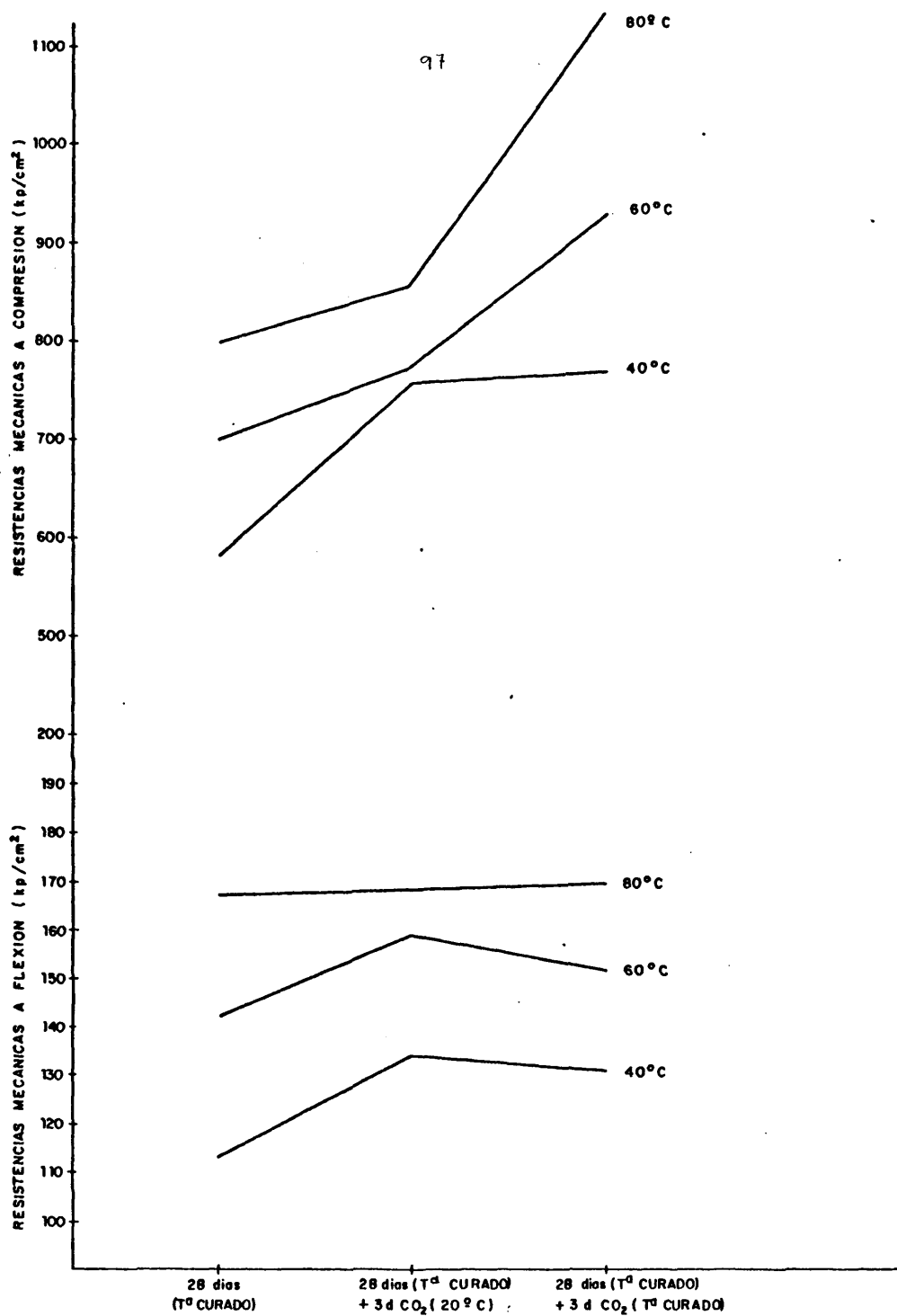


Figura 19.- Efecto del CO₂ durante 3 días sobre las resistencias mecánicas en probetas hidratadas 28 días, con respecto a las de probetas sin carbonatar.

(1) La misma llamada: la razón por la cual hay distinto número de probetas en una y otras series es debida a que fueron fabricadas en distintas amasadas, y en las últimas, se consideró favorable aumentar la cantidad a fin de evitar en lo posible la dispersión de valores.

La tabla XIV muestra un aumento de las resistencias mecánicas a compresión con la temperatura de hidratación; la carbonatación a 20°C consigue un aumento de resistencias proporcional a la temperatura de hidratación, que se ve favorecida en el caso de la carbonatación a 40°C, 60°C y 80°C. Nuevamente, el caso de 28 días (80°C) + tres días CO₂ (80°C) es el caso óptimo.

La figura 19 muestra la variación de las resistencias mecánicas con la carbonatación a 20°C y la propia de curado con respecto a las resistencias mecánicas obtenidas a los 28 días sin carbonatar, a las temperaturas de 40°C, 60°C y 80°C. En ella se aprecia el aumento que las resistencias mecánicas sufren por efecto de la adición de CO₂.

B/ Probetas hidratadas durante periodos de tiempo cortos:-
3 horas, 6 horas, 24 horas.

A continuación se realizaron sobre las probetas de mortero 1:3 de cemento aluminoso, tipos de curado en los que las edades de hidratación eran considerablemente inferiores a las utilizadas antes, (28 días).

Los tiempos empleados en la hidratación de las probetas fueron los mínimos necesarios para la total hidratación del componente mineralógico CA anhidro -mayoritario del cemento- a la fase cúbica C₃AH₆.

Las temperaturas utilizadas fueron 60°C y 80°C, por ser éstas las que dieron un comportamiento más satisfactorio en el estudio realizado en el apartado anterior.

En el caso del curado a 60°C, las edades de hidratación -- fueron:

a/ 6 horas: Edad a la que se detecta la formación de la fa

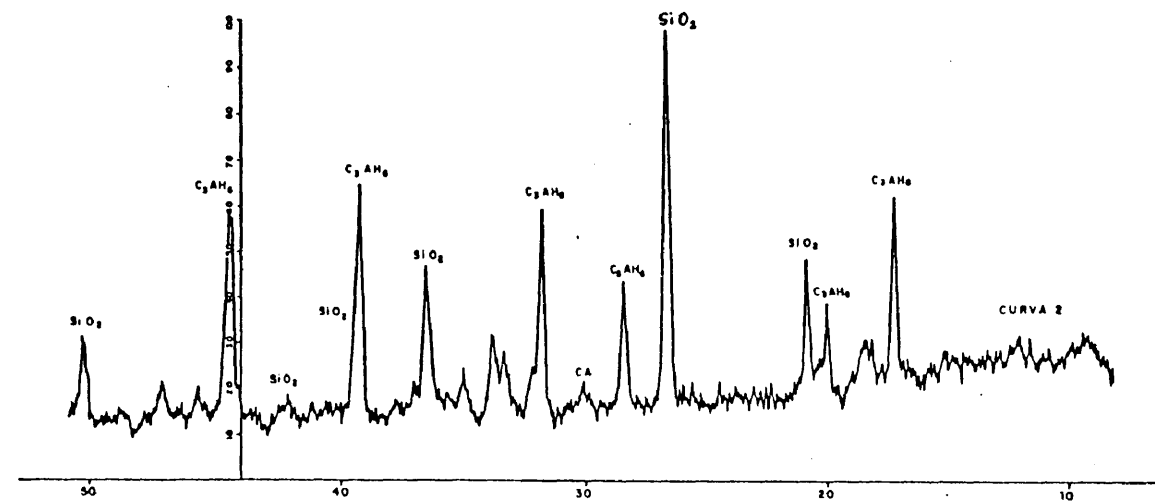
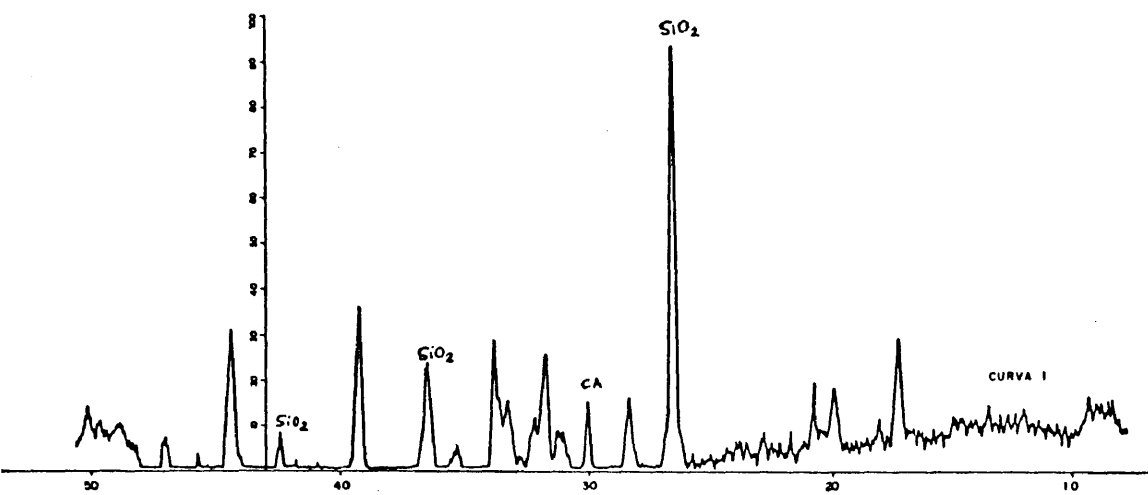


Figura 20.- Difractogramas correspondientes a probetas hidratadas durante 8 horas a 60°C (Curva 1) y 3 horas a 80°C (Curva 2).

se cúbica con la casi total desaparición del CA anhidro, según puede observarse en el difractograma 20-1, donde el principal pico del CA situado en $2\theta = 30^\circ\text{C}$, es mínimo en intensidad relativa.

Estas probetas una vez hidratadas se carbonataron con CO_2 gaseoso a la misma temperatura hasta una edad de 24 horas, 3 días y 5 días a partir del momento de amasado.

b/ 24 horas. A continuación, la carbonatación se realizó a la misma temperatura durante 24 horas, 3 días y 5 días.

Cuando la temperatura de curado fue 80°C , las probetas fueron hidratadas durante:

c/ 3 horas. Esta edad es suficiente para la total desaparición del aluminato mónoalcalino. En la figura 20-2 aparece el espectro de RX de una muestra hidratada a 80°C durante 3 horas.

La adición posterior de CO_2 a esta temperatura fue hasta las 24 horas desde el momento del amasado, 3 días y 5 días.

d/ 24 horas. Hidratación, seguida de 1, 3 y 5 días de carbonatación.

De esta forma, los curados realizados fueron los siguientes:

60°C (6 horas) + 18 horas, 3d, 5d, CO_2 (60°C)
 60°C (24 horas) + 1, 3, 5 días CO_2 (60°C)
 80°C (3 horas) + 21 horas, 3d, 5d CO_2 (80°C)
 80°C (24 horas) + 1, 3, 5 días CO_2 (80°C).

(a) desde el momento de l amasado.

V.6.5. Espectros IR

En las figuras 21, 22, 23 y 24 se representan los espectros IR correspondientes a las muestras hidratadas a 60°C (durante 6 horas); 60°C (24 horas); 80°C (3 horas) y 80°C (24 horas); respectivamente y carbonatadas a continuación a las mismas tem-

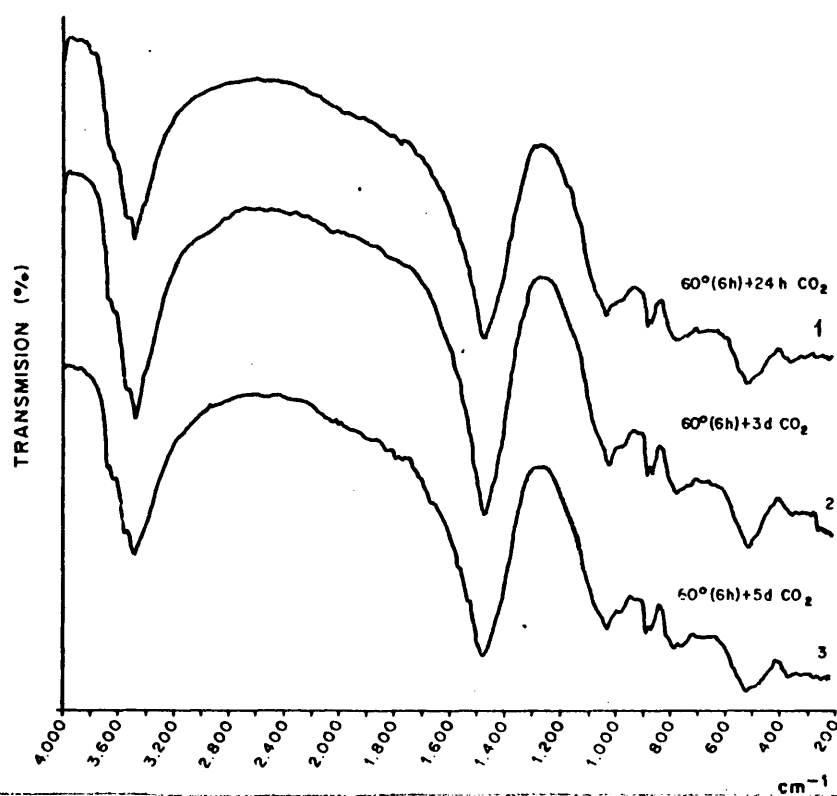


Figura 21.- Espectros IR de las probetas hidratadas durante 6 horas a 60°C y carbonatadas a 60°C durante: 18 horas (Curva 1), 3 días (Curva 2), 5 días (Curva 3).

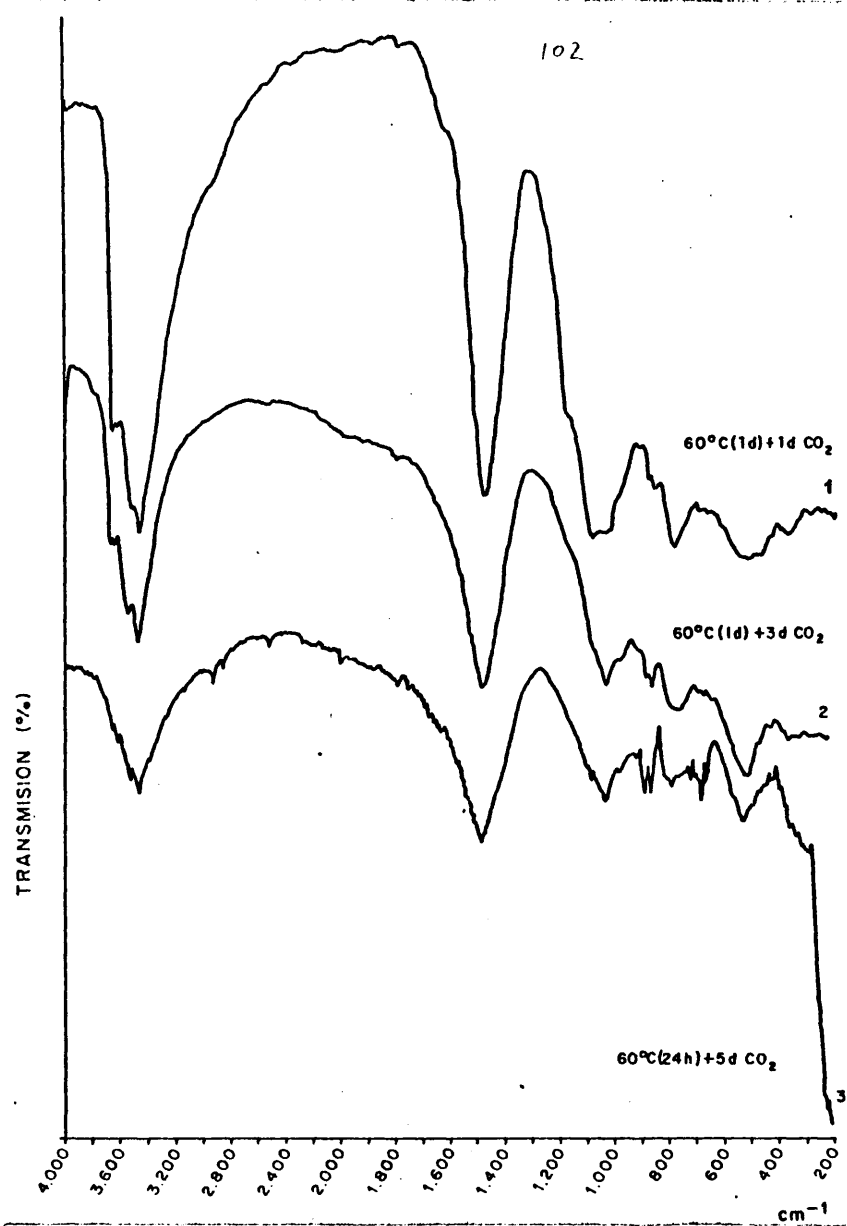


Figura 22.- Espectros IR de las probetas hidratadas durante 24 horas a 60°C durante : 1 día (Curva 1), 3 días (Curva 2), y 5 días (Curva 3).

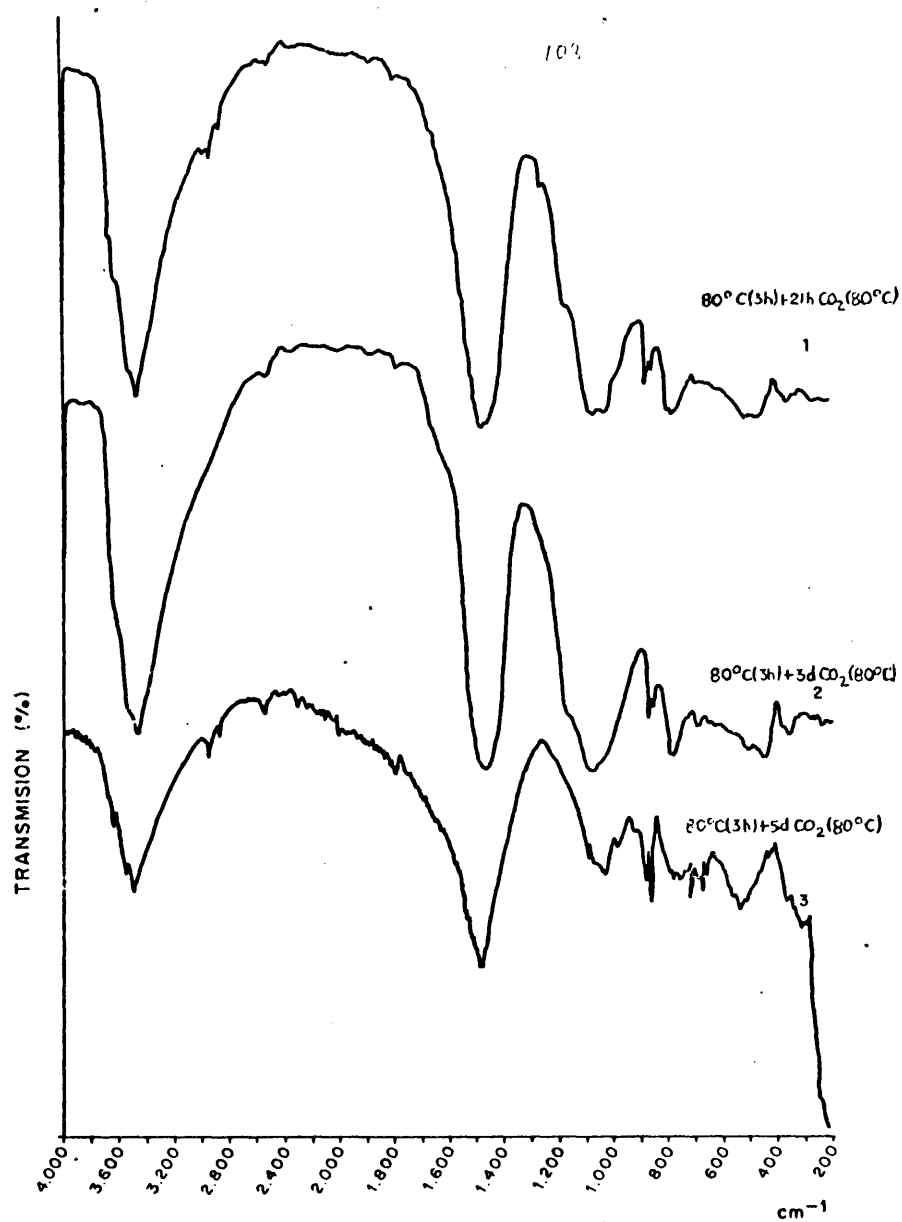


Figura 23.- Espectros IR de las probetas hidratadas durante 3 horas a 80°C y carbonatadas a 80°C durante: 21 horas (Curva 1), 3 días (Curva 2), y 5 días (Curva 3).

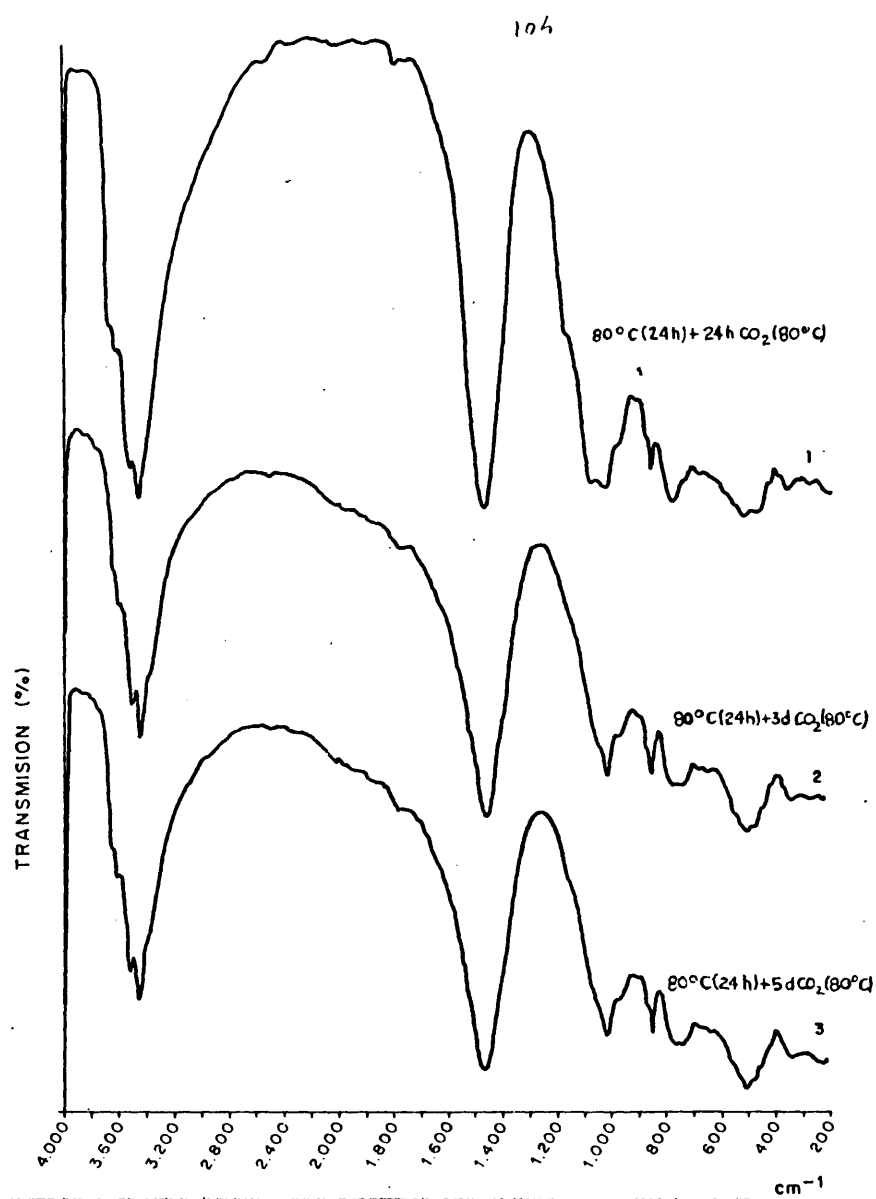


Figura 24.- Espectros IR de las probetas hidratadas durante 24 horas a 80°C y carbonatadas a 80°C durante :
1 día (Curva 1), 3 días (Curva 2), y 5 días (Curva 3).

peraturas durante los tiempos anteriormente citados.

Las bandas que se observan en los espectros de estas muestras son muy similares a las que aparecen en los espectros 17-2 y 17-3, ya descritos en el apartado V.6.1. y correspondientes a muestras hidratadas durante 28 días a 60°C y 80°C. Por ello, en este apartado, se hace tan sólo un estudio comparativo de las intensidades relativas de las bandas de absorción.

Muestras hidratadas a 60°C durante 6 horas y posteriormente carbonatadas a 60°C durante 18 horas, 3 días y 5 días respectivamente.

Las muestras correspondientes a esta serie, figura 21, presentan una carbonatación en profundidad con destrucción casi total de la estructura cúbica de los aluminatos, como demuestra la escasa cantidad de C_3AH_6 residual. Tal carbonatación se detecta incluso en las probetas hidratadas durante 6 horas a 60°C y carbonatadas a continuación durante 18 horas, hasta una edad de 24 horas (fig. 21-1). La adición posterior de CO_2 , (fig. 21-2 y 21-3) provoca una evolución débilmente apreciable en la reacción de carbonatación, detectándose en todas ellas aragonito y gibbsita en proporciones mayoritarias, como puede verse en las intensidades relativas de las bandas de absorción de estos compuestos.

Toda el agua está combinada, formando OH^- libres, lo que se comprueba en los espectros correspondientes por las bandas agudas que aparecen por encima de 3600 cm^{-1} y OH^- asociados, como se deduce por la presencia de bandas de absorción anchas cerca de 3500 cm^{-1} . No se aprecian bandas de deformación H-O-H. Puede haber agua de humedad que produce una absorción difusa pero muy poco definida, lo que significa que no existe agua molecular de cristalización.

En los espectros IR de estas muestras, 60°C (6 h.) + 1,3, - 5 d. CO_2 , se observan bandas anchas, poco definidas y mutuamente solapadas en la zona $350\text{ a }100\text{ cm}^{-1}$. Esto indica uniones te-

traédricas y octaédricas del aluminio. Esas numerosas bandas, - poco definidas, y que aparecen en los espectros de las muestras de cemento aluminoso carbonatado, apoyan la hipótesis de la ex-istencia en las muestras de un Al_2O_3 amorfo o muy pobremente -- cristalizado. El espectro de una alúmina de transición amorfa o muy pobremente cristalizada, se da en la figura 11 del Anejo III

Muestras hidratadas a 60°C durante 24 horas y posteriormen
te carbonatadas a 60°C durante 1, 3 y 5 días respectivamente.

Los espectros IR correspondientes a esta serie, figura 22, se interpretan en el mismo sentido expuesto en el estudio de -- las muestras anteriores, figura 20. Poseen las mismas fases, si bien existe una diferencia entre las curvas 22-1 y 21-1, con -- respecto a la cantidad de fase cúbica residual C_3AH_6 ; en la m-- muestra hidratada durante 24 horas, fig 22-1, la intensidad re-lativa de las bandas de absorción característica de la fase hi-dratada es superior, después de la carbonatación, debido a un-- mayor avance en la reacción de hidratación previa.

De la observación de los espectros IR, se deduce asimismo-- que las diferencias de la curva 22-1 a las curvas 22-2 y 22-3-- son muy apreciables, ya que aumenta la proporción de aragonito-- y disminuye la de C_3AH_6 residual al pasar de 1 día de carbonata-- ción a 3 y 5 respectivamente.

En la muestra correspondiente a los 5 días de tratamien-- to con CO_2 , fig 21-3, la carbonatación es prácticamente total;-- la banda de absorción de C_3AH_6 en 3670 cm^{-1} , que aparece en el-- espectro de esta muestra, es agudo, dando idea de una cristali-- nidad mayor que la observada para la muestra correspondiente al tratamiento (60°C (6 h.) + 5 d. CO_2 (60°C)), hecho este, debi-- do a su mayor tiempo de hidratación.

Muestras hidratadas a 80°C durante 3 horas y posteriormente carbonatadas a 80°C durante 21 horas, 3 días y 5 días.

En los espectros IR de estas muestras, figura 22, se observa una cantidad de fase cúbica, C_3AH_6 , menor que en todas las demás estudiadas. La carbonatación que se detecta sobre las probetas a la edad de 24 horas de amasadas, es prácticamente total ya que en los espectros correspondientes, no aparecen las bandas características del C_3AH_6 y sí las correspondientes a la gibbsita y al aragonito. Esto indica que la reacción de carbonatación está claramente favorecida por la T^a .

(*) . A la página 113

Muestras hidratadas a 80°C durante 24 horas y posteriormente carbonatadas durante 1, 3 y 5 días a 80°C.

Es de destacar en los espectros de estas muestras, figura 23, una disminución en la intensidad relativa de las bandas propias del C_3AH_6 , con respecto a los espectros homólogos de las muestras curadas a 60°C, o lo que es lo mismo, un avance en la reacción de carbonatación.

Como ocurría en el caso de las probetas curadas a 60°C, las probetas hidratadas durante 24 horas a 80°C, muestran una mayor hidratación que las que sólo lo hicieron 3 horas.

Los espectros de las muestras curadas a 80°C muestran una mayor nitidez en sus bandas que las curadas a 60°C, lo que corresponde a una mayor cristalinidad.

7.6.6 La figura 25 muestra el difractograma correspondiente a la muestra hidratada durante 24 horas a 60°C con adición de CO_2 durante 5 días a 60°C. En él se detectan las siguientes fases cristalinas: aragonito ($CaCO_3$), gibbsita ($Al(OH)_3$) y vaterita y SiO_2 , procedente de la arena y que aparece como fondo en todos los difractogramas de las muestras de mortero. En pequeñas proporciones se detecta C_3AH_6 y calcita ($CaCO_3$)

En la figura 26 aparecen los espectros de RX de las mues--

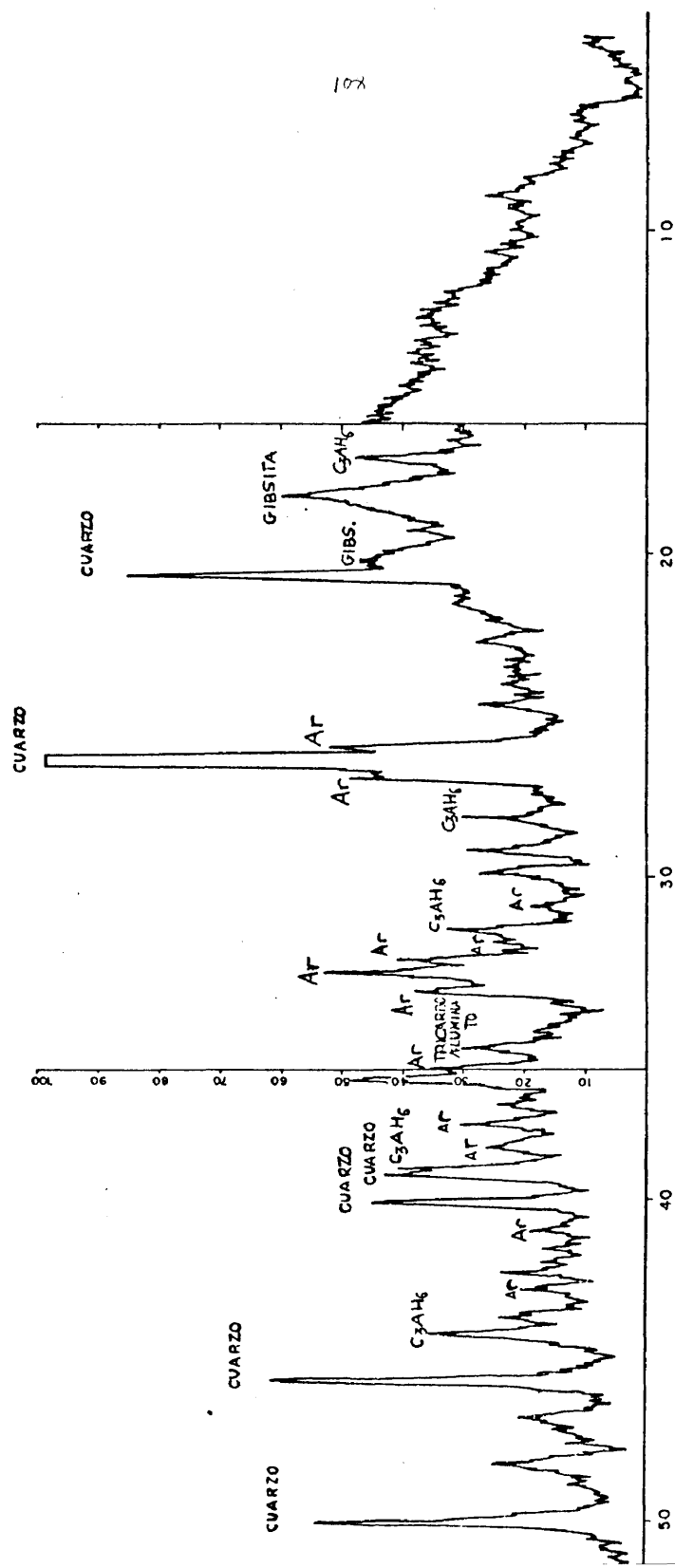


Figura 25.- Difractograma correspondiente a probetas hidratadas durante 24 horas a 60°C y carbonatadas a 60°C durante 5 días.

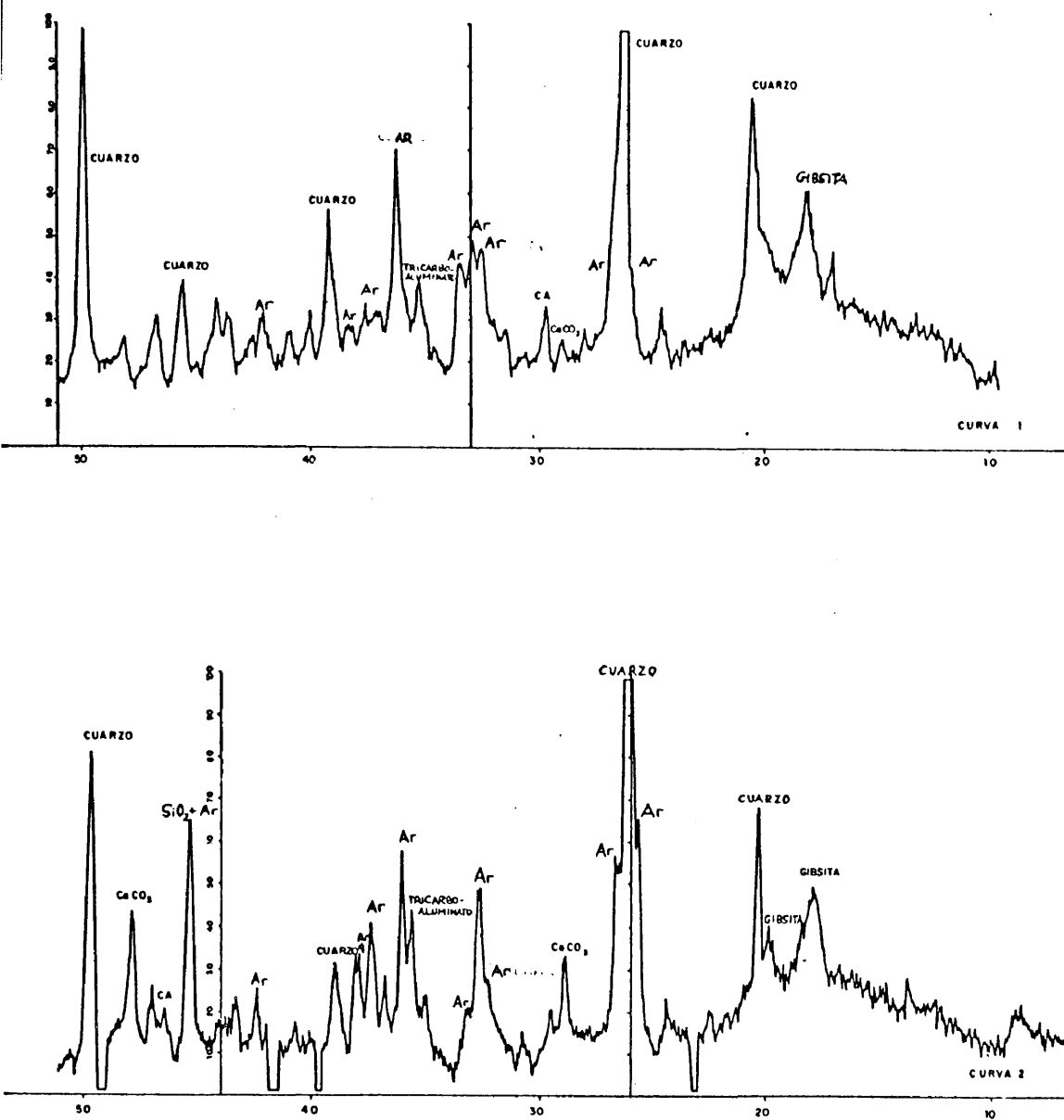


Figura 26.- Difractogramas correspondientes a probetas hidratadas durante 3 horas a 80°C y carbonatadas a 80°C durante 21 horas (Curva 1), y 5 días (Curva 2).

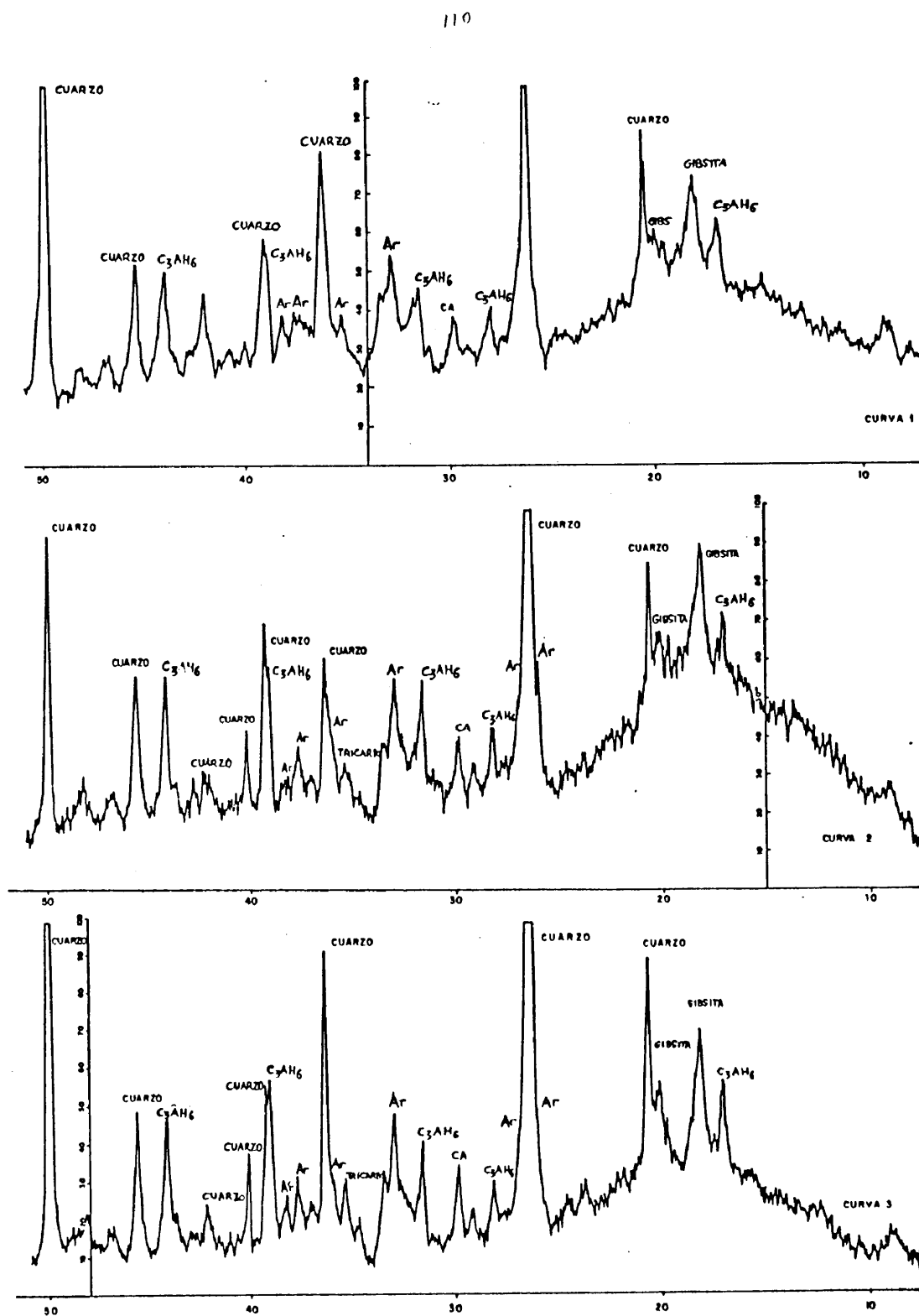


Figura 27.- Difractogramas correspondientes a probetas hidratadas durante 24 horas a 80°C y carbonatadas a 80°C durante: 1 día (Curva 1), 3 días (Curva 2) y 5 días (Curva 3).

tras hidratadas durante 3 horas a 80°C y posteriormente carbonatadas durante 21 horas (fig. 26-1) y 5 días (fig. 26-2), respectivamente. En ellas se observa una carbonatación profunda como demuestra la presencia de aragonito, gibbsita, vaterita, --- cuarzo; y en menores proporciones C_3AH_6 residual, carboaluminato (en su forma de tricarboaluminato $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y calcita (CaCO_3).

La figura 27 representa el difractograma correspondiente a las muestras hidratadas durante 24 horas a 80°C , carbonatadas a continuación durante 1 día (fig. 27-1), 3 días (fig. 27-2) y 5 días (fig. 27-3). La curva 27-1, comparada con la 26-1 muestra una mayor proporción de C_3AH_6 y menor de aragonito y vaterita, sin duda, debido al hecho de tener una mayor edad de hidratación que hace prosperar la formación de fase cúbica hidratada. Este hecho coincide con lo observado en los espectros IR. En lo que respecta al avance de la carbonatación en esta serie, se observan por DRX unos espectros muy similares, si bien del primero (fig. 27-1) correspondiente a la muestra carbonatada 24 horas, a los dos últimos (fig. 27-2 y 27-3), se observa un considerable aumento en la proporción de fases carbonatadas.

Resumiendo los resultados obtenidos mediante ambas técnicas, podemos afirmar que:

1. Tanto por espectroscopía IR como por difracción de Rayos X, se demuestra que los principales productos de la reacción de carbonatación son las fases cristalinas: aragonito y gibbsita, así como C_3AH_6 residual. En menores proporciones, se observan por DRX vaterita, calcita y carboaluminatos.

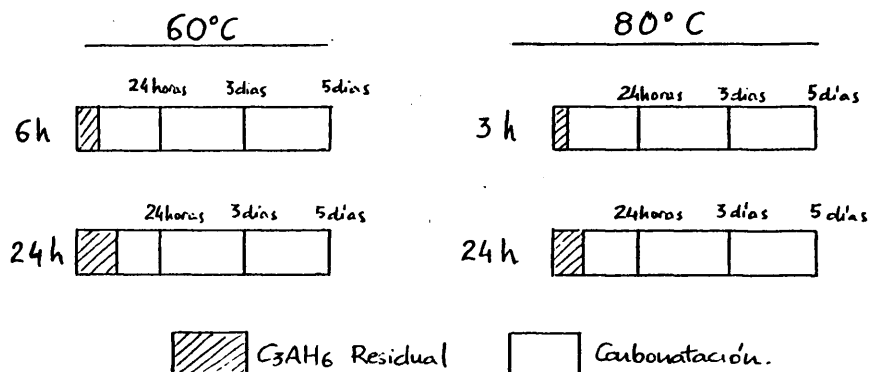
Además, se detecta por IR, una alúmina Al_2O_3 de transición, que coincide con los resultados observados por Vázquez en (1).

2. En los espectros se observan bandas que se interpretan como debidas a una mayor proporción de fase cúbica sin carbonatar C_3AH_6 , en las muestras hidratadas durante 24 horas para las dos temperaturas empleadas, 60°C , 80°C , que en las hidratadas durante sólo horas (3h (80°C)) y (6h(60°C)). Dicha proporción



se detecta después de un día de carbonatación, disminuye considerablemente después de adición de CO_2 durante 3 días, presentando entonces espectros similares a los de las muestras con 3 h (80°C) y 6 h (60°C) de hidratación con la misma edad de 3 días de carbonatación.

Esquemáticamente podríamos representarlo de una forma explicativa meramente, como:



3. No se observan grandes variaciones en los espectros IR de las probetas correspondientes a las series de carbonatación para una misma edad de hidratación y temperatura; si bien, puede estimarse que las probetas carbonatadas durante 18 horas a 60°C y 21 horas a 80°C , después de su hidratación y hasta una edad de 24 horas desde el momento del amasado, ya están prácticamente carbonatadas en su totalidad a esa edad, tanto más acuosamente cuanto mayor es la T^a que se utilizó; en este caso 80°C .

4. Dado que la reacción de (C) se ve favorecida por la T^a y por las edades de hidratación cortas, es evidente que entre las muestras estudiadas, el caso óptimo, mayor avance en la (C), es el de la muestra hidratada durante 3 horas a 80°C .

(*) Las alteraciones observadas en el caso de 80°C (3h.) + 21--
horas, 3 días, 5 días de CO₂ (80°C), en la zona de 1050 cm⁻¹,--
650 cm⁻¹, 400-500 cm⁻¹ son interpretadas como diferencias en --
las uniones Al-O, que pueden ser debidas a un cambio en las----
coordinaciones del aluminio, aumentando éste en su proporción--
de coordinación octaédrica. Por consiguiente, en este caso, el-
aluminio estará más en forma de catión modificador de red que--
en los casos anteriores, en los que estaba como formador de red
en su proporción mayoritaria (ejemplo: 80°C (24 horas)).

En este caso, 80°C (3h) + 21 horas, 3 días, 5 días CO₂ (80°C)
sería pues el que tiene más aluminio con coordinación octaédri-
ca y menos tetraédrica.

V.6.7. Resistencias mecánicas a flexo-tracción y compresión de probetas de mortero 1:3 de cemento aluminoso tratado térmicamente durante su hidratación a edades cortas y posteriormente carbonatado con CO₂.

En las tablas XV, XVI, XVII y XVIII aparecen los datos correspondientes a las resistencias mecánicas, a flexión y compresión, obtenidas en los tipos de curado ya citados en este apartado V.6

TABLA XV

Probetas curadas a 60° C durante 6 horas, carbonatadas con CO₂

Resistencias mecánicas

Probeta	1 día CO ₂ (60°C)		3 días CO ₂ (60°C)		5 días CO ₂ (60°C)	
	R _f	R _c	R _f	R _c	R _f	R _c
1	107(*)	738	152	716	144	876
2	116	751	135	764	138	828
3	173	718	170	760	140	835
4	180	711	283	819	129	844
5	132	707	157	734	129	880
6	172	886	126	756	182	745
7	121	720	127	812	196	709
8	182	798	128	834	142	836
9	185	883	150	939	185	850
10	133	685	151	824	146	731
11	142	784	179	850	149	854
12	115	759	172	786	155	739
Σ	146	754	161	800	153	811
S	30	58	42,46	61	22	61
E	20	38	28	41	15	41
L. conf.	166-126	716-792	133-189	759-841	138-168	769-851

(*) todos los valores en Kp/cm²

TABLA XVI

Probetas curadas a 60°C durante 24 horas, carbonatadas con CO₂

Resistencias mecánicas

Probeta	1 día CO ₂ (60°C)		3 días CO ₂ (60°C)		5 días CO ₂ (60°C)	
	Rf	Rc	Rf	Rc	Rf	Rc
1	139	692	148	728	164	849
2	123	825	164	810	160	814
3	145	697	178	850	153	995
4	164	724	144	809	140	830
5	183	759	155	829	147	768
6	124	713	137	933	148	803
7	167	714	149	824	137	839
8	132	790	153	831	176	857
9	145	792	150	786	127	810
10	127	760	140	934	154	806
11	118	636	129	836	176	656
12	138	709	144	836	142	771
13	138	718	160	730		
14	131	809	146	678		
$\bar{\Sigma}$	141	738	149	815	152	816
S	19	52'6253	12'16	71	15	77
E	11	31	7'27	43	10	51
Lim. confianza	130 152	707 770	142 157	772 858	162 142	868 765

TABLA XVII

Probetas curadas a 80°C durante 3 horas y carbonatadas a 80°C con CO₂
Resistencias mecánicas

Probetas	1 día CO ₂ (80°C)		3 días CO ₂ (80°C)		5 días CO ₂ (80°C)	
	Rf	Rc	Rf	Rc	Rf	Rc
1	125	773	131	865	136 131	790
2	133	746	135	934	113 117	781
3	126	782	145	933	100 123	769
4	103	593	137	975	119 124	769
5	90	606	140	894	115 132	746
6	118	676	125	935	104 129	782
7	128	730	121	906	121 139	878
8	124	747	128	839	130 145	918
9	116	609	156	971	97 148	764
10	120	683	160	975	130 130	808
11	92	709	123	850	110 124	786
12	116	704	140	858	109 121	918
13	116	705	128	925	128	
14	100	620	145	922	133	
Σ	114	708	137	913	115 130	859
\bar{R}	14	237	10.8	46	8.83	60
\bar{C}	8	142	6.5	28	5	40
Lím. Confianza	106-122	566-580	130-143	835-941	125-135	849-169

TABLA XVIII

Probetas curadas a 80°C durante 1 día y carbonatadas con CO₂(80°C)Resistencias mecánicas

Probetas	1 día CO ₂ (80°C)		3 días CO ₂ (80°C)		5 días CO ₂ (80°C)	
	Rf	Rc	Rf	Rc	Rf	Rc
1	124	727	133	909	179	1.008
2	128	707	154	932	139	840
3	120	721	132	890	157	929
4	110	757	120	813	194	895
5	152	716	228	791	228	754
6	114	710	264	945	194	1.007
7	134	760	136	830	213	963
8	132	595	129	908	194	974
9	159	693	147	857	188	926
10	134	818	159	978	139	898
11	118	732	108	875	155	955
12	111	771	106	855	151	1.030
\bar{x}	128	725	132	880	178	932
S	15'4	52	17'82	57	29	80
σ	9'44	32	13	38	19	53
Lim de confianza	119-137	693-787	114-145	842-918	159-197	879-985

Interpretación.

En las resistencias mecánicas de las probetas se observa gran dispersión de los resultados como es habitual en este tipo de ensayos donde el factor humano tiene una gran incidencia y-- debida al tamaño de las probetas el error relativo suele ser--- elevado.

Muchos ensayos se efectuaron repetidamente sin que se redujeran las dispersiones, por lo que se optó por hacer un elevado número de probetas con un tratamiento estadístico de los resultados obtenidos, calculando su varianza:

$$S^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}$$

precisión:

$$\epsilon = \frac{S}{\sqrt{N-1}} \cdot t_{N-1}, \text{ siendo } t \text{ el coeficiente de Student-Fisher, y límites de confianza } (\bar{x} \pm \epsilon).$$

La utilización de un proceso a escala semiindustrial dirigido a perfeccionar técnicamente un tratamiento en serie de las probetas, solucionará en gran parte este problema.

Para edades de hidratación de 6 horas (60°C) y 3 horas (80°C) con carbonatación de hasta 24 horas del amasado, no se observan diferencias considerables de las resistencias, siendo incluso superiores los valores obtenidos con 60°C, sin embargo, a medida que la carbonatación prosigue, las resistencias aumentan sensiblemente, sobre todo en el caso de los 80°C, con valores a los tres días de carbonatación de $R_c = 913 \text{ Kp/cm}^2$ y $R_f = 132 \text{ Kp/cm}^2$ para el caso de hidratación durante 24 horas a 80°C. Tales sorprendentes valores suponen el 80'45% y 77'53%, respectivamente de los valores de R_c obtenidos después de 28 días de hidratación y 3 de carbonatación a 80°C (Apartado V.6).

A continuación se da una relación de valores comparativos-

para 60°C y 80°C de las resistencias mecánicas obtenidos a los 3 días de carbonatación y pocas horas de hidratación con respecto a las probetas de 31 días de curado (28 hidrat. + 3 carbo.).

Estudio comparativo de resistencias mecánicas.

A la vista de los resultados obtenidos, se deduce que la carbonatación es el principal factor que hace aumentar las resistencias mecánicas, y que a edades de hidratación de 3 y 6 horas, para 80°C y 60°C respectivamente, se puede conseguir con una carbonatación de 3 días, el 80% de las resistencias que se conseguirían después de una hidratación de 1 mes con la misma carbonatación.

De esta forma, podríamos afirmar que es recomendable realizar la carbonatación sobre morteros de cemento aluminoso con las mínimas edades de hidratación 3 h (80°C) y 6 h (60°C), suficientes para la aparición de la fase cúbica, carbonatando inmediatamente, de forma que a las 24 horas, esté consolidada definitivamente la estructura carbonatada estable del cemento aluminoso, con unas resistencias bastante elevadas muy dignas de tenerse en cuenta desde el punto de vista técnico de la construcción.

Tales resistencias son la base primordial del presente trabajo, ya que estén obtenidas a partir de la fase cúbica C_3AH_6 , fase absolutamente nociva en las obras construidas con cemento aluminoso por sus resistencias mecánicas tan bajas, que al aparecer producen el colapso de las estructuras de hormigón.

El presente método, no sólo muestra los sorprendentes por elevados valores de las resistencias mecánicas obtenidas, sino que además constituye todo un ahorro de tiempo, factor muy importante en el mundo de la industria.

Por otra parte, si bien es verdad que la temperatura de 80°C de los resultados óptimos, no es menos cierto que con 60°C se consigue un ahorro en el consumo de energía, dando resistencias mecánicas inferiores a las de 80°C, pero nada despreciables.

En la elección de las condiciones óptimas de puesta en práctica, sería necesario hacer un balance económico a la hora de elegir entre una u otra temperatura y unos tiempos de servicio.

Este punto queda a la elección de los posibles usuarios.--

Estudio comparativo de resistencias mecánicas

80°C 28 días de hidratación: + 3 días carbonatación.

Carbonatación 80°C RC= 1135 Kp/cm² RF= 169 Kp/cm².
20°C RC= 856 Kp/cm² RF= 147 Kp/cm²

3 horas de hidratación+ 3 días carbonatación.

RC=913 Kp/cm² RF= 137 Kp/cm².

Con respecto a las de 28 días supone un
80'45% 81%

24 horas de hidratación + 3 días carbonatación.

RC= 880 Kp/cm² RF= 132

Lo que supone un 77'53% y un 78'10%.

24 horas de hidratación + 5 días carbonatación.

RC= 932 Kp/cm² RF=178

Lo que supone un

82'11% 105%

60°C 28 días de hidratación + 3 días carbonatación.

Carbonatación a 60°C RC= 929 Kp/cm² RF= 152 Kp/cm².
20°C RC= 773 Kp/cm² RF= 159 Kp/cm².

6 horas de hidratación + 3 días de carbonatación.

RC= 800 Kp/cm² RF=161 Kp/cm²

Suponiendo el

86% 106%

24 horas hidratación + 3 días carbonatación.

RC= 815 Kp/cm² RF=149 Kp/cm²

Que es un

87'7% 98%

V.7. Estudio del efecto del CaCO_3 añadido al cemento anhidro. Hidratación con tratamiento térmico y posterior carbonatación.

Para estudiar el efecto carbonatante del CaCO_3 sobre el cemento aluminoso, se realizaron ensayos paralelos a los descritos en el Apartado V.6., dedicado a las probetas sin carbonato.

El fin primordial del estudio con CaCO_3 era la demostración de la capacidad de éste para carbonatar homogéneamente la masa de mortero-hormigón sobre todo en el interior. Para ello se fabricaron probetas con mortero del tipo b, expuesto en el Apartado IV.2.2.1 de Elaboración; es decir, compuesto por una mezcla de (cemento aluminoso + CaCO_3), arena y agua. Las probetas, así fabricadas, se hidrataron durante 28 días en atmósfera saturada de humedad a las temperaturas de 20°C y 60°C . La intención de emplear tales temperaturas fue la de conseguir la fase hexagonal hidratada, CAH_{10} , (curado a 20°C) y la cúbica, C_3AH_6 , (curado a 60°C). Una vez obtenidos ambos hidratos, el objetivo consistió en comparar su comportamiento en presencia de CaCO_3 y frente a la adición de CO_2 .

Al igual que en el caso de las probetas de mortero sin adición de CaCO_3 , se estudiaron también curados con edades cortas de hidratación, seguidas de adición de CO_2 . Tales tipos de curado se exponen en la tabla VI, dentro del grupo B de la misma. (Ver tipos de curado V.2.3.3.).

A/Probetas con CaCO_3 hidratadas durante un periodo de 28 días.

Se fabricaron probetas de mortero de cemento aluminoso, -- conteniendo CaCO_3 ; tales probetas, se hidrataron a 20°C durante 28 días; carbonatándolas a continuación mediante la adición de CO_2 durante 3 días. La Figura 28 muestra los espectros IR de -- las probetas hidratadas a 20°C , durante 28 días (Curva 28-1) y carbonatadas a 20°C (Curva 28-2) y a 60°C (Curva 28-3) respectivamente.

En el espectro IR de la muestra hidratada durante 28 días--

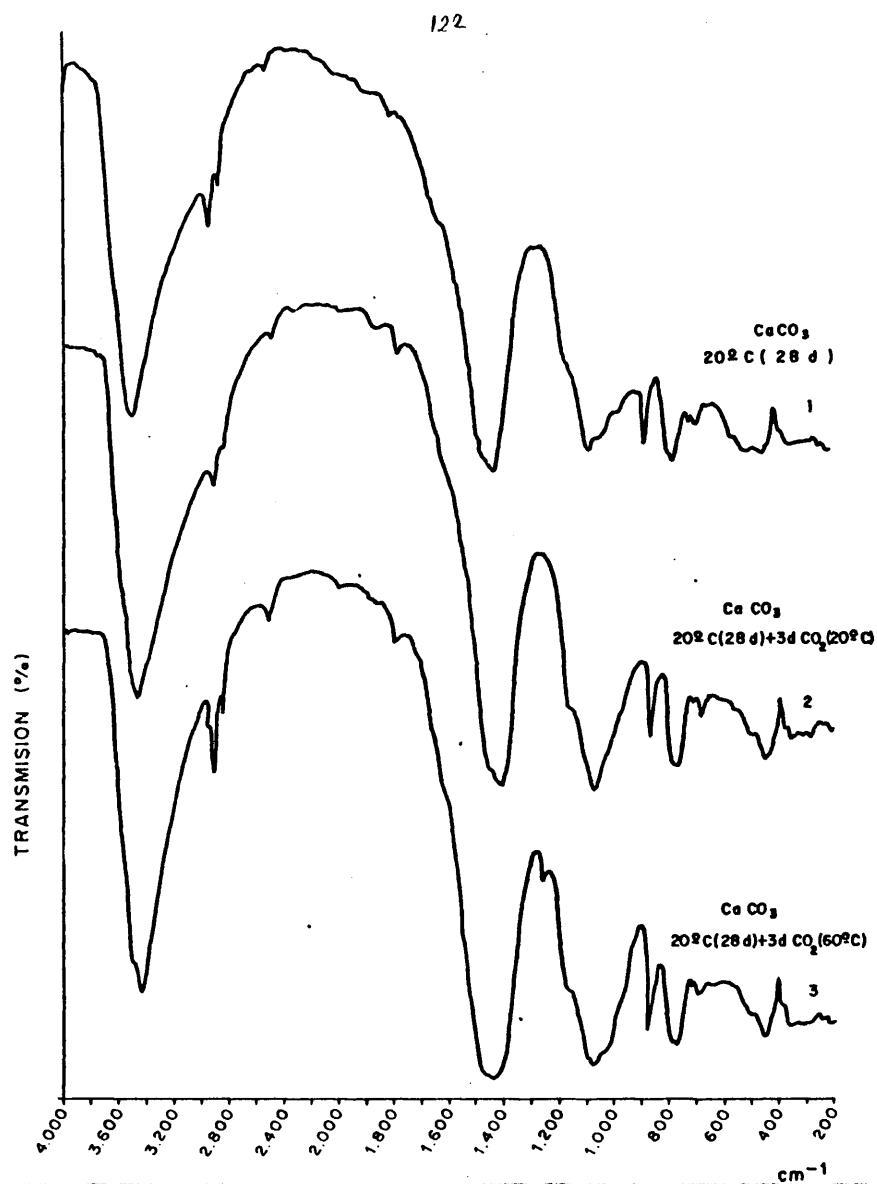


Figura 28.- Espectros IR de Probetas con CaCO₃ hidratadas a 20°C durante 28 días (Curva 1) y carbonatadas durante 3 días a 20°C (Curva 2), y a 60°C (Curva 3).

(Curva 28-1) se detectan unas ligeras inflexiones a 3680 cm^{-1} y a 3625 cm^{-1} , así como una banda muy intensa y ancha en 3510 cm^{-1} .

Entre $1650\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$, se observa la existencia de una banda débil y ancha parcialmente solapada por otra banda muy intensa y ancha en 1435 cm^{-1} .

Asimismo, se detecta en este espectro una banda débil y ancha hacia 1030 cm^{-1} .

En la zona comprendida entre 680 y 900 cm^{-1} , hay tres bandas agudas, y en la zona que va desde 690 cm^{-1} a 500 cm^{-1} , pueden observarse algunos hombros, así como una sección difusa y continua. En 422 cm^{-1} aparece claramente una banda de intensidad media.

La Curva 28-2 muestra el espectro de las probetas conteniendo CaCO_3 , hidratadas a 20°C (28 días) y carbonatadas a 20°C . Este espectro es muy similar al anterior; si bien, existen en él diferencias notorias.

Así, la banda en 1020 cm^{-1} , no se aprecia, apareciendo en todo caso una inflexión a esta frecuencia.

Las bandas en 1435 cm^{-1} , 870 cm^{-1} y 720 cm^{-1} aumentan su intensidad relativa con respecto al resto de las bandas del espectro en comparación con el espectro de la muestra sin carbonatar (28-1).

Se aprecian claras diferencias en las regiones de $870\text{--}800\text{ cm}^{-1}$, y en la comprendida entre $750\text{--}720\text{ cm}^{-1}$, detectándose un aumento de su intensidad relativa.

La absorción difusa y continua que existía entre 690 y 500 cm^{-1} en la muestra correspondiente al espectro 28-1, no están evidente en éste (28-2), apareciendo ya bandas bastante definidas en 640 cm^{-1} y 560 cm^{-1} ; la absorción en esta zona es más definida y menos intensa.

La banda en 422 cm^{-1} , disminuye considerablemente.

En el espectro de la muestra 28-3, donde la carbonatación a partir de la fase hexagonal se realiza a 60°C , se detecta una alteración de la banda que en los dos espectros anteriores 28-1 y 28-2, aparecía a 3510 cm^{-1} , apareciendo ahora a 3470 cm^{-1} . Además se detecta una banda débil en 3510 cm^{-1} .

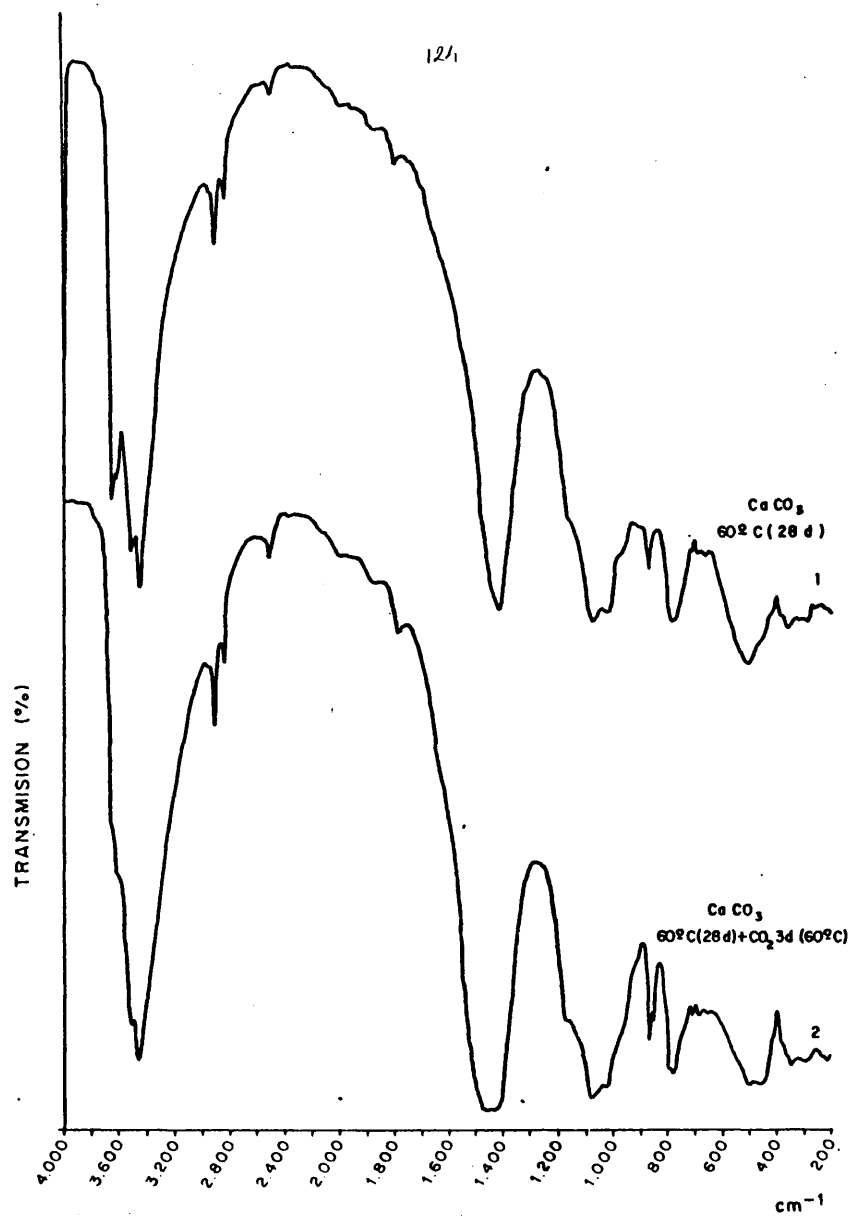


Figura 29.- Espectros IR de probetas con CaCO₃ hidratadas a 60°C durante 28 días (Curva 1) y carbonatadas a 60°C durante 3 días (Curva 2).

La banda entre $1700-1600\text{ cm}^{-1}$ aparece disminuida en intensidad relativa con respecto a la curva 28-2, correspondiente al espectro de la muestra carbonatada a 20°C . Se detectan bandas bien definidas en los siguientes números de onda: $1480-1440\text{ cm}^{-1}$, 876 cm^{-1} , 859 cm^{-1} .

En el espectro de esta muestra, con CaCO_3 , hidratada durante 28 días a 20°C y carbonatada a continuación durante 3 días a 60°C , se observa un aumento en la absorción de las bandas que aparecen en 1020 y 975 cm^{-1} .

La figura 29 representa los diagramas correspondientes a las mismas muestras de mortero de cemento aluminoso, conteniendo CaCO_3 hidratadas durante 28 días. En este caso, la temperatura de hidratación fue igual a 60°C y la posterior adición de CO_2 , tuvo lugar a 60°C , durante un periodo de tiempo de 3 días.

En el espectro de la figura 29-1, se observa una banda aguda y muy definida en 3670 cm^{-1} , y ligeramente solapada con ella una banda aguda débil en 3616 cm^{-1} . Hay dos bandas de intensidad fuerte en 3533 cm^{-1} y 3454 cm^{-1} .

Se observan "hombros" en 3401 y 3565 cm^{-1} .

En la zona de vibraciones $\text{C}-\text{CO}_2$, aparece una banda muy intensa y ancha entre 1420 y 1430 cm^{-1} . El resto del espectro presenta numerosas bandas, generalmente poco definidas y a las siguientes frecuencias: $1020-1030\text{ cm}^{-1}$; 970 y 920 cm^{-1} (bandas débiles), 877 cm^{-1} . Entre 600 y 800 cm^{-1} hay una absorción difusa y continua y se destacan bandas en 712 cm^{-1} y una ancha entre 650 y 680 cm^{-1} .

Entre 500 y 600 cm^{-1} hay una banda ancha y deformada intensa.

A 422 cm^{-1} aparece una banda bien definida y entre 300 y 400 cm^{-1} hay varias bandas a 322 , 355 , 368 y 396 cm^{-1} .

No se citan las bandas características de la sílice, SiO_2 , de la arena que aparece en todos los espectros IR, que por otra parte enmascaran parcialmente, en algunas zonas del espectro, algunas de las bandas existentes en esas regiones.

La diferencia entre el espectro de la muestra 29-2, corres

pondiente a la muestra carbonatada con CO_2 gaseoso a 60°C , durante 3 días, con respecto al de la muestra 29-1, se puede resumir como sigue: disminución muy acusada de la banda aguda en 3670 cm^{-1} . Las bandas que aparecían entre 3650 cm^{-1} y 3300 cm^{-1} , aparecen a la misma frecuencia y con intensidades relativas comparables en el espectro de la muestra 29-2, carbonatada; aunque las bandas citadas son más anchas.

Hay una banda muy ancha y con una absorción continua entre $1400\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$.

Se observa disminución en las bandas de 1020 y 970 cm^{-1} , esta última banda no aparece en forma definida a una determinada frecuencia, sino como una absorción continua entre 970 y 990 cm^{-1} .

Hay dos bandas intensas y agudas en 877 cm^{-1} , calcita y 862 cm^{-1} , aragonito.

En 712 cm^{-1} aparece una banda aguda. Entre el mínimo de absorción de esta banda y la frecuencia 750 cm^{-1} , hay una variación dependiente de la banda que supone la existencia de una absorción continua en esta zona, más acusada que la que aparecía en la muestra 29-1.

Este mismo efecto se observa entre 520 y 660 cm^{-1} . Se destaca la desaparición de la banda en 422 cm^{-1} .

A frecuencias más bajas no hay variaciones destacables.

Interpretación de los resultados.

Espectro 28-1

En el espectro 28-1, correspondiente a la muestra contenida de CaCO_3 e hidratado durante 28°C , puede verse que la hidratación a esta temperatura, transcurre a través de la formación del hidrato hexagonal CaH_{10} .

El espectro muestra una banda de absorción ancha, característica de este aluminato a 3510 cm^{-1} , debido a vibraciones de valencia OH, y una banda ancha poco definida, que aparece entre $1600\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$, también perteneciente al CaH_{10} y debido a vibraciones de deformación H-O-H, que esté parcialmente solapada por-

la banda muy intensa de $\mu_3\text{-CO}_3$.

En nuestra opinión, el agua en el CAH_{10} , tiene una unión débil con respecto al resto de la molécula, ya que la banda de valencia OH^- aparece ancha y a una frecuencia elevada, mientras que la banda de deformación H-O-H , aparece asimismo ancha y a una frecuencia baja.

Rocchiccioli (91), indica que el agua en una estructura--- está tanto más ligada, cuanto más elevada aparece la banda de deformación H-O-H , y más baja la de valencia OH negativa.

El carbonato cálcico presente aparece en forma de calcita; hay también carboaluminato. La presencia carboaluminato se deduce a través de la existencia de la banda en 422 cm^{-1} , banda--- que es la única de este tipo de compuesto que no está enmascarada. Por otra parte, la existencia de este compuesto se apoya -- además en la alteración de la banda correspondiente a vibraciones del tipo $\mu_3\text{-CO}_3$ ($1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$).

Este hecho nos permite afirmar, de acuerdo con (1) que --- "La adición de caliza en polvo promueve la formación de carboaluminatos".

Espectro 28-2

La adición de CO_2 gaseoso a 20°C , espectro 28-2, sobre la muestra conteniendo CaCO_3 hidratado 23 días a 20°C , destruye--- casi totalmente los carboaluminatos que previamente sufrían en la muestra antes de carbonatar.

Se detecta gram cantidad de fase hidratada CAH_{10} , lo que-- demuestra una carbonatación escasa.

El efecto que ejerce el CO_2 sobre los aluminatos parece -- que actúa sobre la coordinación octaédrica del aluminio, AlO_6 , ya que las bandas más alteradas con el tratamiento de CO_2 , es-- tán en $520\text{-}550$ y en 565 cm^{-1} , región espectral en la que aparecen principalmente las vibraciones Al-O , y más concretamente en grupos AlO_6 , condensados, de acuerdo con lo expuesto por Tarte- (89). Por lo tanto aumenta la proporción de AlO_6 condensados, -- a medida que la carbonatación avanza; tal aumento está favore-

cido por la temperatura, ya que ^{en} la muestra carbonatada a 20°C, el incremento de los citados AlO_6 condensados es menor que en aquella donde se carbonató a 60°C (28-3).

En la zona 680-600 cm^{-1} del espectro 28-2 hay diferencias en las absorciones con respecto a la muestra sin carbonatar, que pueden interpretarse como un proceso de cristalinidad creciente, ya que aparecen las bandas más definidas; además, probablemente hay un aumento en la proporción de AlO_6 condensado.

Esto último, lo complementó asimismo la zona de absorción comprendida entre 860-830 cm^{-1} , que aparece con una absorción mayor que en el espectro 28-1, interpretada como aumento de la cantidad de AlO_4 condensado.

Asimismo, todo lo anteriormente expuesto se confirma por la disminución de la absorción característica de tetraedros AlO_4 aislado entre 800-680 cm^{-1} (89).

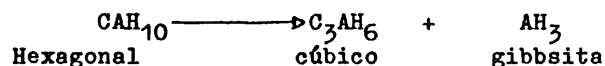
En definitiva, en el proceso de carbonatación mediante el CO_2 gaseoso, las alteraciones estructurales, aun no siendo muy acusadas se pueden resumir a través del estudio de los espectros IR correspondientes, como sigue: aumento de carbonato cálcico en forma preferentemente de dalcita cuando la carbonatación se realiza a 20°C, con cierta proporción de aragonito, procedente de la carbonatación de la fase cúbica que puede haberse formado durante la hidratación; disminución hasta casi desaparición de los carboaluminatos preexistentes; alteraciones estructurales en los aluminatos, que se interpretan como aumento en la proporción de octaedros condensados AlO_6 , a expensas de la disminución de tetraedros aislados AlO_4 .

El aluminio coordinado octaédricamente, tiene un papel pre dominante como deformador de red, consiguientemente, y dado que las resistencias mecánicas son superiores en las probetas carbonatadas, 28-2, con respecto a las no carbonatadas, 28-1, se interpreta que el aluminio, en su forma AlO_6 , contribuye al desarrollo de estas resistencias, y sobremanera cuando estos octaedros e incluso tetraedros se encuentran condensados (no aislados).

Se observa un aumento muy llamativo de la absorción en----
 1080 cm^{-1} y en 635 cm^{-1} , lo que se interpreta como un aumento--
 en el contenido de -alúmina.

Espectro 28-3

Cuando la carbonatación de la fase inicialmente hexagonal-
 de la muestra hidratada por un espacio de 28 días a 20°C se rea-
 liza a 60°C (espectro 28-3) no se detecta fase cúbica, C_3AH_6 ,--
 ni gibbsita, ya que la transformación:



sólo tiene lugar en ambiente exento de CO_2 , y en nuestro caso,-
 además del CO_2 añadido durante la carbonatación, las probetas--
 contienen CaCO_3 .

A causa de ellos se detecta bayerita $\alpha\text{-(Al(OH)}_3\text{)}$ y vate-
 rita como fase carbonatada.

Por la situación y forma de las bandas de valencia OH^- , se
 puede deducir que en la bayerita, estos no son todos similares,
 dado que existen diversidad de bandas agudas a frecuencias más-
 elevadas (3.616 cm^{-1}) y a más bajo número de ondas, en 3400 cm^{-1} .
 Entre uno y otro valor, aparecen otras bandas anchas e intensas
 que son debidas a vibraciones OH^- de una naturaleza distinta a-
 las citadas; en 3470 cm^{-1} aparece una banda muy definida, mien-
 tras que en la muestra carbonatada a 20°C , se detectaba una ban-
 da similar a 3510 cm^{-1} . Esto confirma una distinta asociación -
 de OH^- , que aparecen fuertemente ligados en la muestra carbona-
 tada a 60°C . Además de la banda de 3470 cm^{-1} , aparece otra dé--
 bil a 3510 cm^{-1} , que se interpreta como resultado de la trans--
 formación parcial del agua correspondiente al compuesto CAH_{10} a
 otro compuesto con agua ligada con otro tipo de asociación. Se-
 detecta la aparición de dos hombros a 3665 y 3625 cm^{-1} , frecuen-
 cias a las que absorben los carboaluminatos.

La banda de deformación H-O-H de este espectro (28-3), apa-
 rece disminuida con relación a la correspondiente a la muestra-
 (28-2), lo que significa que el agua molecular presente en la --

muestra evoluciona desde compuestos hidratados que contienen esta clase de agua (compuestos hexagonales) hasta otros con agua más fuertemente ligada.

Un aumento en la intensidad relativa de las bandas de absorción en 1025 y 970 cm^{-1} , confirman la presencia de bayerita.

Se observa un aumento en la intensidad de la banda en 635 cm^{-1} , respecto a la muestra carbonatada a 20°C (28-2), y ésta a su vez, mayor que en la correspondiente a la muestra sin carbonatar (28-1). La presencia de esta banda en el espectro de las muestras carbonatadas, permiten afirmar la existencia de α -alúmina. La proporción de α -alúmina está favorecida por el efecto de la temperatura.

Cuando la hidratación de la mezcla (cemento aluminoso + CaCO_3) se verifica a 60°C , durante 28 días, espectro 29-1, se detecta la formación de la fase cúbica hidratada C_3AH_6 , por las vibraciones de valencia OH^- a 3670 cm^{-1} y las vibraciones debidas a vibraciones Al-O entre $500-600\text{ cm}^{-1}$. Se detectan también las bandas de absorción típicas del hidróxido de aluminio a 3616 , 3533 , 3454 , 3401 cm^{-1} en su fase de bayerita, $\alpha\text{-Al(OH)}_3$, dando asimismo bandas de absorción a 1020 cm^{-1} y 970 cm^{-1} .

En la muestra, aparecen además carboaluminatos con su banda característica a 422 cm^{-1} . El carbonato cálcico se encuentra mayoritariamente en forma de calcita.

Al añadir sobre esta muestra CO_2 gaseoso a 60°C durante 3 días, espectro 29-2, se observa una carbonatación en profundidad de la fase cúbica hidratada, que disminuye considerablemente sin llegar a desaparecer, debido a que la edad de carbonatación, 3 días, fue insuficiente, respecto a la de hidratación, 28 días.

No se detecta en esta muestra presencia de carboaluminatos. Lo que confirma que estos compuestos son estados intermedios en el proceso de carbonatación, que desaparecen a medida que la reacción avanza. No son pues, fases estables ni finales en el cemento aluminoso.

El carbonato cálcico presente está en forma de calcita y aragonito. La presencia de aragonito, se deduce de la forma de

la banda de absorción comprendida en la zona entre 1400-1500 cm^{-1} y se confirma por la banda de absorción en 862 cm^{-1} , característica de este compuesto.

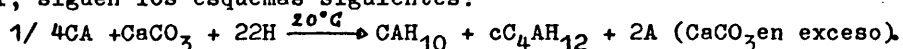
El hidróxido de aluminio que se detecta en el espectro --- 29-2 de la muestra carbonatada, parece ser bayerita, como en el caso anterior (espectro 29-1), si bien la intensidad relativa de sus bandas de absorción típicas, parece disminuir por efecto de la carbonatación, como se desprende de la observación de sus respectivos espectros IR.

En la muestra carbonatada se observa un aumento en la formación de α -alúmina, como se desprende del análisis de su espectro, 9(AIII) ya que la intensidad de su banda de absorción típica en 635 cm^{-1} aumenta. Esta hipótesis está además apoyada por el incremento de la banda en 520 cm^{-1} , a cuya frecuencia absorbe también la sílice de la arena, si bien su intensidad relativa, se ve considerablemente solapada con una absorción nítida de algún otro compuesto a la misma frecuencia, α -alúmina, en este caso.

La variación observada en la pendiente de la zona del espectro comprendida entre 750-712 cm^{-1} , se interpreta como un aumento en la proporción de tetraedros AlO_4 condensados, de acuerdo con la teoría expuesta por Tarte (89).

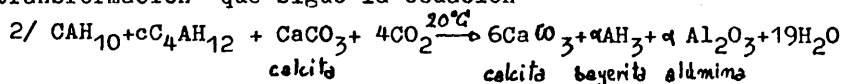
Asimismo, la absorción difusa detectada en la zona 660-620 cm^{-1} , se interpreta como debida a un aumento en la proporción de octaedros AlO_6 condensados, según la misma teoría.

Según los compuestos que aparecen en los espectros IR estudiados, podemos resumir diciendo que las reacciones que tienen lugar, siguen los esquemas siguientes:



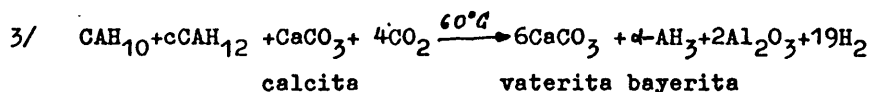
Cuando la hidratación del CA, en presencia del CaCO_3 añadido, se efectúa a 20°C, se forma el hidrato hexagonal, así como el carboaluminato por efecto del carbonato presente.

La adición de CO_2 gaseoso sobre las probetas da lugar a una transformación que sigue la ecuación

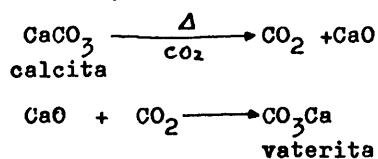


En este caso, la calcita añadida no cambia su forma cristalográfica inicial en la reacción a 20°C. La calcita final procede de la añadida al cemento anhidro y de la obtenida de la transformación de los carboaluminatos, que a su vez proceden del CAH₁₀ carbonatado, por efecto del CO₂. Los productos finales de la carbonatación a 20°C son calcita, bayerita y alúmina, según 2.

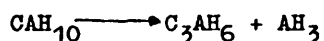
Si el aporte de CO₂ tiene lugar a 60°C, se obtiene vaterita como única fase carbonatada, acompañada de bayerita y alúmina, según 3.



De ello se deduce que por efecto del calor, el carbonato cálcico, calcita, sufre una transformación, según la reacción:-

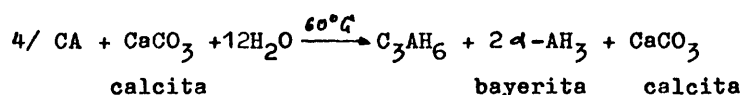


No se detecta fase cúbica hidratada C₃AH₆ ni gibbsita, ya que la transformación de

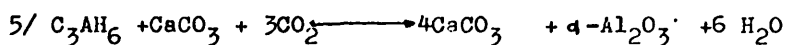


sólo se verifica en ambiente exento de CO₂.

La hidratación del cemento aluminoso a 60°C en presencia de calcita, transcurre a través de la ecuación:



Su carbonatación posterior con CO₂ a 60°C da lugar a la reacción:



Obteniéndose como productos finales aragonito y alúmina.

V.7.2. Estudio de las resistencias mecánicas de probetas--
conteniendo CaCO_3 hidratadas durante 28 días a 20°C
y 60°C .

En la tabla XIX y como valor orientativo, aparecen los datos correspondientes a las resistencias mecánicas a flexotracción y compresión a la edad de 28 días de hidratación de probetas hidratadas conteniendo CaCO_3 , sin carbonatar.

TABLA XIX

Resistencias mecánicas a flexotracción y compresión (Kp/cm^2)---
Probetas con CaCO_3 . Hidratadas 28 días a 20° y 60° .

Tª Curado	20°C		60°C	
R (Kp/cm^2)	Rf	Rc	Rf	Rc
	95	566	102	672
	95	757	96	709
	96	456	91	749
	98	1026	98	758
	95	521	99	806
	102	798	122	754
\bar{X}	97	687	101	741
S	3	213	11	46
E	3.2	246	12.67	53
Lím. Conf.	100-94	880-494	114-88	794-688

V.7.3. Resistencias mecánicas a flexotracción de probetas con CaCO_3 , hidratadas durante 28 días a 20°C y 60°C y carbonatadas a 20°C y 60°C, durante 3 días.

Una vez hidratadas las probetas, se carbonataron, mediante adición de CO_2 gaseoso, por un espacio de tiempo de 3 días a las temperaturas de 20°C y 60°C. Las resistencias mecánicas son las que se dan a continuación.

Los valores obtenidos para las resistencias mecánicas a flexotracción, correspondientes a las probetas con este tipo de curado, se dan en la tabla XX.

TABLA XX

Resistencias mecánicas a flexotracción (Kp/cm^2). Probetas con CaCO_3 hidratadas 28 días a 20°C y 60°C y carbonatadas 3 días a 20°C y 60°C.

T ^a Curado T ^a Carbonatación	20°C		60°C
	20°C	60°C	60°C
	127	116	152
	116	116	153
	116	155	158
	123	99	258
	150	128	187
	122	118	147
	106	119	189
	116	106	125
	134	156	151
	121	128	149
	141	116	163
	114	127	145
\bar{X}	124	124	165
S	12.21	17	34
E	8	11	25
Lím. confianza	132-116	135-113	190-140

1 V.7.4. Resistencias mecánicas a compresión de probetas----
con CaCO_3 hidratadas durante 28 días a 20°C y 60°C -
y carbonatadas a 20°C y 60°C durante 3 días.

La tabla XXI muestra los resultados obtenidos de las resistencias mecánicas a compresión de las probetas con CaCO_3 curadas igual que en el apartado anterior.

TABLA XXI

Resistencias mecánicas a compresión (Kp/cm^2) Probetas con CaCO_3 hidratadas 28 días a 20°C y 60°C y carbonatadas a 20°C y 60°C , durante 3 días.

Tª Curado Tª Carbonatación	20°C		60°C
	20°C	60°C	60°C
	600	919	1092
	655	769	971
	810	895	1026
	922	724	1078
	722	796	959
	569	750	930
	827	775	904
	743	804	965
	717	839	874
	1122	925	878
	938	883	1037
	869	730	915
\bar{X}	791	817	969
S	157'5	73	74'6
ξ	100	46	47'6 ~ 48
Lím. confianza	891-691	863-771	1017-921

La figura 30 muestra la variación de las resistencias mecánicas medias con CaCO_3 , hidratadas 28 días, por efecto de la carbonatación durante 3 días.

En la figura 30 se ve de forma gráfica el efecto beneficio

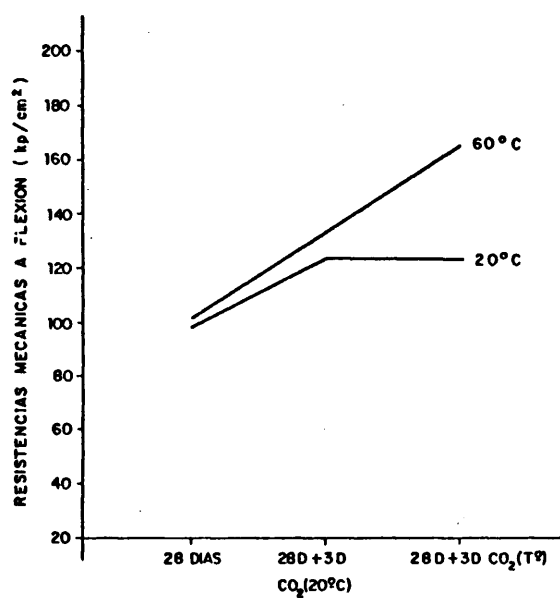
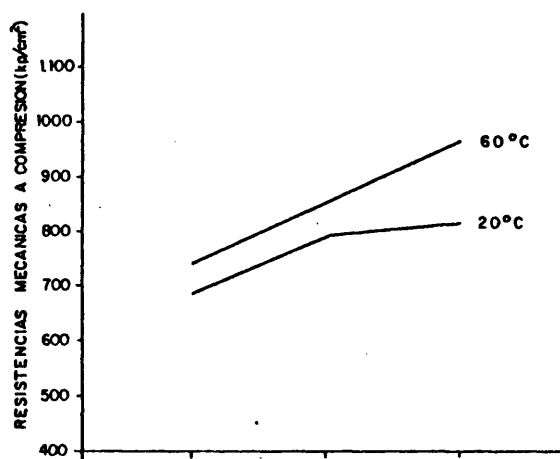


Figura 30.- Probetas con CaCO_3 . Efecto del CO_2 durante 3 días sobre las resistencias mecánicas en probetas hidratadas 28 días, con respecto a las de probetas sin carbonatar.

so que la adición de CO_2 sobre probetas conteniendo CaCO_3 produce, desde el punto de vista de las resistencias mecánicas. La temperatura, a su vez, favorece dicho efecto tanto a flexotración como a compresión.

Comparados los valores obtenidos para el curado a 60°C con los de la figura 14 para probetas de la misma edad, curadas también a 60°C y carbonatadas con CO_2 , sin adición de CO_2 , se deduce que a su vez, el efecto del CaCO_3 provoca un aumento de las resistencias mecánicas.

Por tanto, las probetas conteniendo CaCO_3 curadas con adición posterior de CO_2 gaseoso, dan resultados óptimos, muy a tener en cuenta aún cuando la temperatura de curado es sólo de 60°C .

B/ Probetas con CaCO_3 hidratadas durante periodos de hidratación cortos: 3 horas, 6 horas y 24 horas.

Las probetas con CaCO_3 , de forma similar a como se hizo con las que no contenían carbonato, se sometieron a curados con edades de hidratación cortas; esto es:

a/ 6 horas de hidratación a 60°C , con atmósfera saturada de humedad y posterior carbonatación durante 18 horas (hasta una edad de 24 horas desde el momento del amasado), 3 días y 5 días.

b/ 3 horas de hidratación a 80°C , al 100% de HR, con posterior carbonatación durante 21 horas (hasta un total de 24 respecto al tiempo de amasado), 3 días y 5 días.

c/ 24 horas de hidratación para las dos temperaturas: 60°C y 80°C , seguidas de adición de CO_2 durante 1, 3 y 5 días.

V.7.5. Espectros IR de las muestras con CaCO_3 hidratadas durante periodos cortos de tiempo.

En las figuras 31, 32, 33 y 34 aparecen los espectros IR -

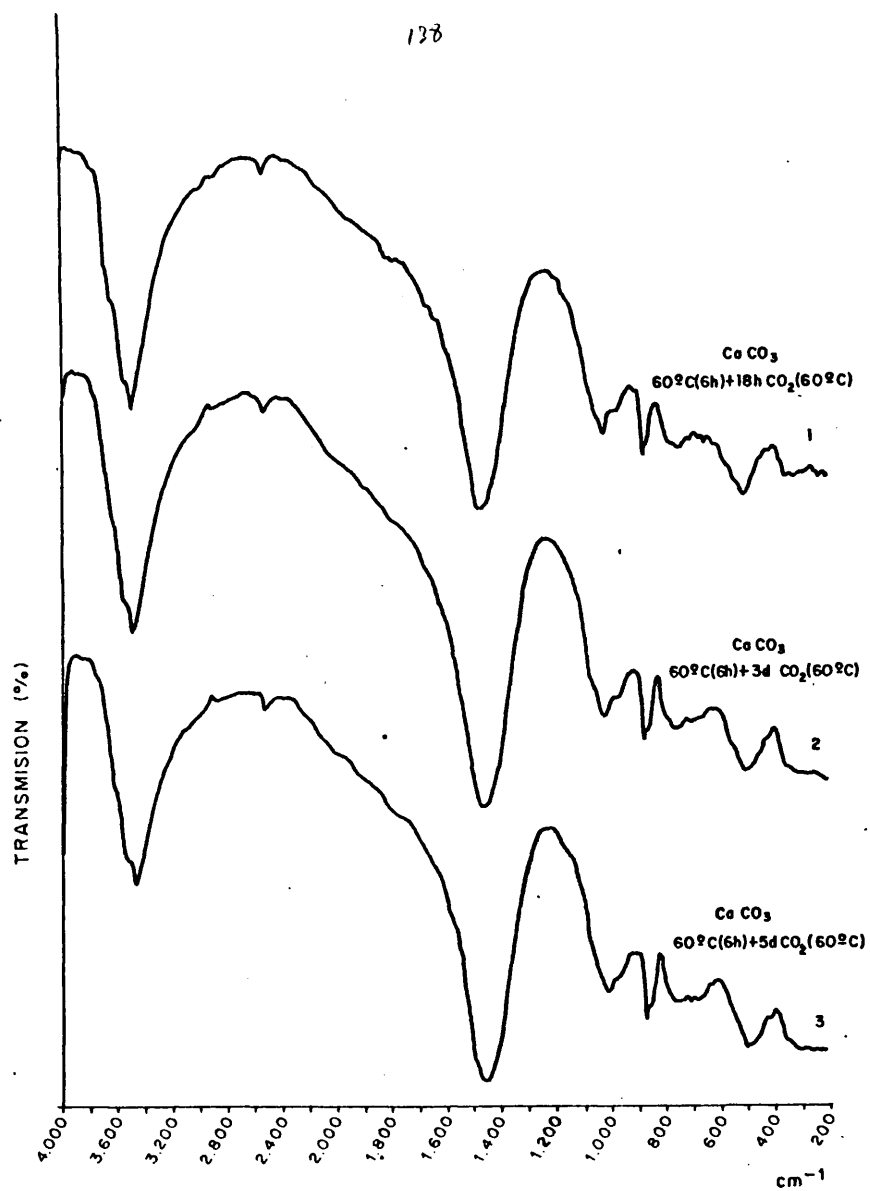


Figura 31.- Espectros IR de probetas con CaCO_3 hidratadas a 60°C durante 6 horas y carbonatadas a 60°C durante : 18 horas (Curva 1), 3 días (Curva 2), y 5 días (Curva 3).

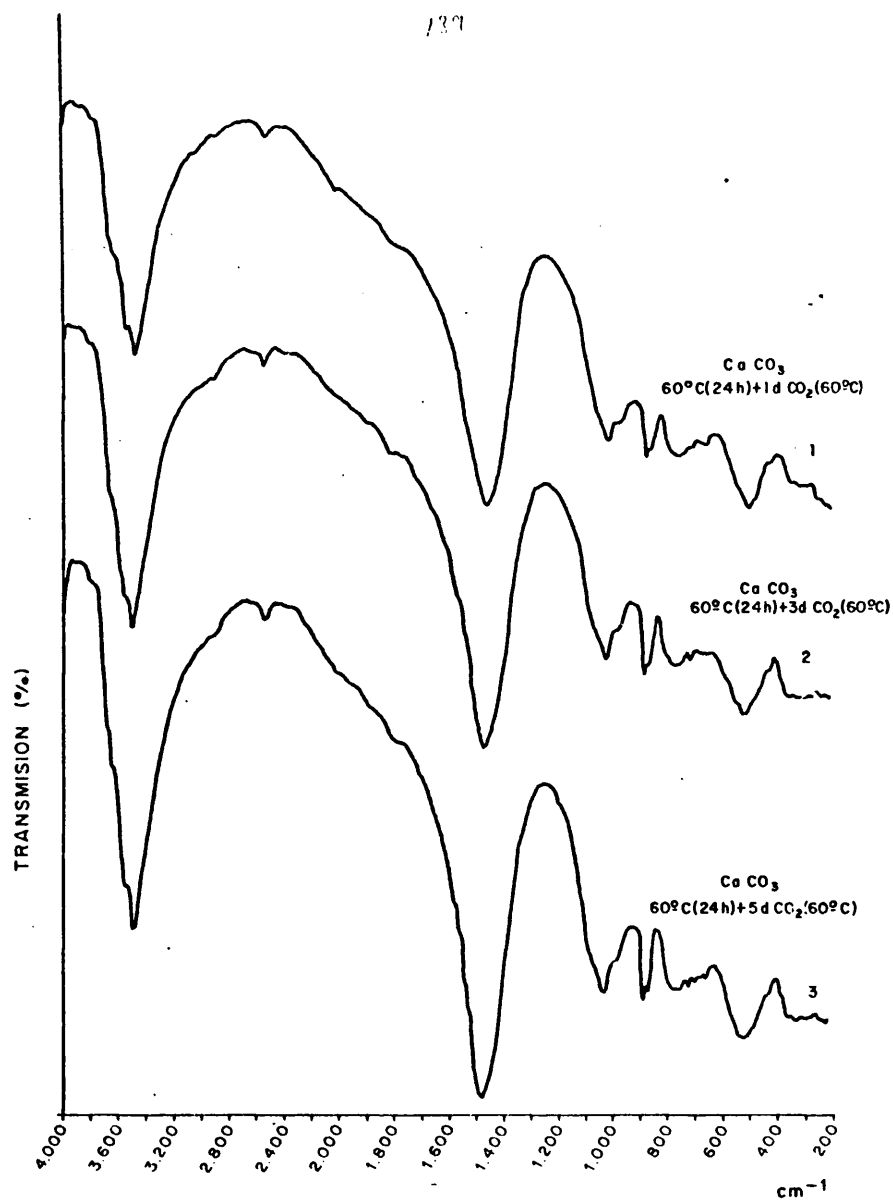


Figura 32.- Espectros IR de probetas con CaCO_3 hidratadas durante 24 horas a 60°C y carbonatadas a 60°C durante : 24 horas (Curva 1), 3 días (Curva 2), y 5 días (Curva 3).

140

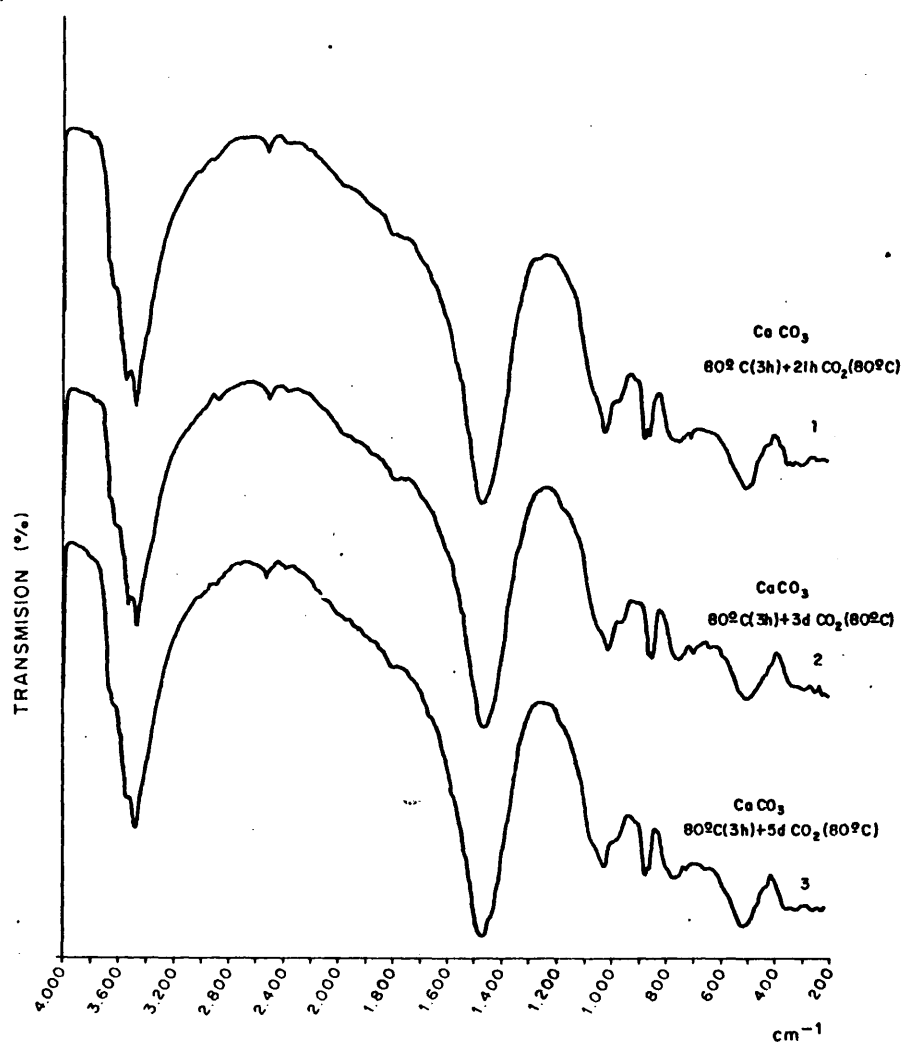


Figura 33.- Espectros IR de probetas con CaCO_3 hidratadas a 80°C durante 3 horas y carbonatadas a 80°C durante : 21 horas (Curva 1), 3 días (Curva 2), y 5 días (Curva 3).

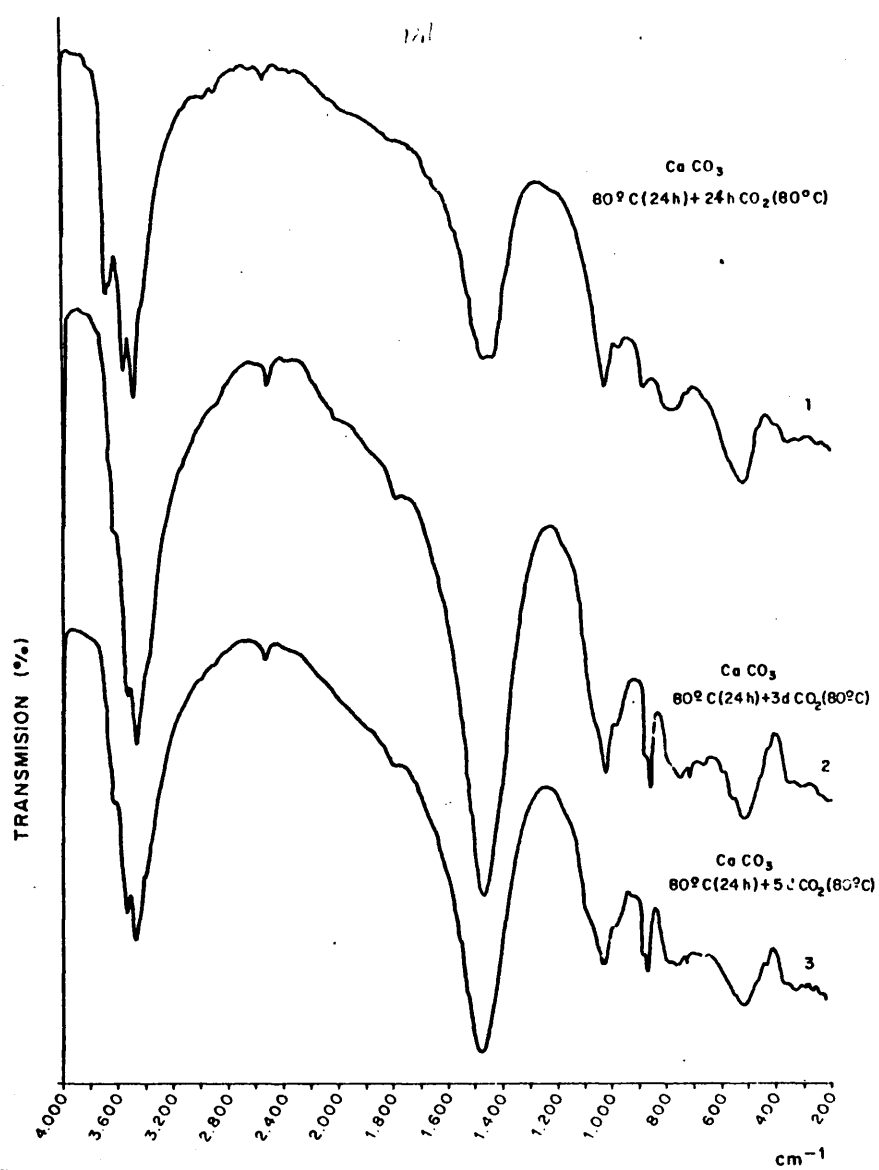


Figura 34.- Espectros IR de probetas con CaCO_3 hidratadas a 80°C durante 24 horas y carbonatadas a 80°C durante: 24 horas (Curva 1), 3 días (Curva 2), y 5 días (Curva 3).

de las probetas de mortero de cemento aluminoso conteniendo CaCO_3 , hidratadas a 60°C durante 6 horas (fig. 31), a 60°C durante 24 horas (fig. 32), a 80°C durante 3 horas (fig. 33) y a 80°C durante 24 horas (fig. 34), carbonatadas todas ellas a --- continuación de acuerdo con lo expuesto en a, b y c.

Los espectros, del mismo tipo que los ya estudiados en el apartado V.7.1. se interpretan en el presente apartado atendiendo a las variaciones observadas en las curvas en cuanto a las distintas intensidades de las bandas de absorción, según los tiempos y temperaturas de curado.

Interpretación de resultados.

Los espectros IR obtenidos para las muestras que se estudian en el presente apartado, constan fundamentalmente de las mismas bandas de absorción que el espectro 2 de la figura 29, ampliamente estudiado en su apartado correspondiente V.7.A, que correspondía a una muestra conteniendo CaCO_3 hidratada y carbonatada a 60°C . Aquí tan sólo se abordarán las variaciones observadas en las intensidades relativas de las bandas de absorción de los espectros IR por efecto de la temperatura y del tiempo, según los distintos tipos de curado.

Muestra 60°C (6 h) + 18 horas, 3 días, 5 días CO_2 (60°C).-- Probetas con CaCO_3 .

En el espectro IR de la muestra 60°C (6 h) + 18 horas de carbonatación, hasta una edad total de 24 horas de amasado, se detecta una cantidad de fase cúbica, C_3AH_6 , residual muy pequeña, inferior a la de la muestra de la misma edad sin carbonato.

Se detecta carbonato cálcico en las formas de aragonito, bandas en 1485 cm^{-1} , y 712 cm^{-1} y calcita, con sus bandas características en 1435 cm^{-1} y 877 cm^{-1} .

A lo largo de la serie se observa un aumento progresivo de carbonato cálcico en su fase aragonito.

La forma de las bandas y la zona de absorción entre 1000 cm^{-1}

y 300 cm^{-1} se interpretan como causadas por la presencia de alúmina amorfa.

60°C (24 horas) + 1,3,5 días CO_2 (60°C). Muestra. Probetas con CaCO_3 .

Los espectros de IR de esta serie son muy similares a los de la serie anterior, si bien la cantidad de cúbico residual en la muestra de 24 horas de carbonatación es mayor que la correspondiente a 6 horas de hidratación y carbonatación hasta 24 horas.

La carbonatación avanza a lo largo de la serie igual que en el caso anterior hacia la formación de aragonito.

Muestra 80°C (3 horas) + 1,3, 5 días (80°C). Probetas con CaCO_3 .

En las fig. 33-1, 2 y 3, correspondientes a esta serie se observa unos espectros prácticamente idénticos a las dos series anteriores.

Es de destacar la mínima cantidad de fase cúbica presente incluso a la edad de 24 horas. La carbonatación está muy avanzada en los tres casos, y a medida que ésta evoluciona, la calcita se va transformando en aragonito.

Muestra 80°C (24 horas) + 1,3,5 días (80°C). Probetas con CaCO_3 .

En esta serie de probetas, aparece muy nítido y agudo el pico de absorción a 3640 cm^{-1} de la fase cúbica. En parte por haber sido hidratadas durante 24 horas, y en parte porque la carbonatación durante el primer día se realizó a 20°C, encontrándose por tanto menos transformadas las fases hidratadas que cuando se verifica a temperaturas elevadas. En la carbonatación a 20°C, el carbonato formado es vaterita.

De la curva 34-1 a las 34-2, se observa un aumento considerable en la carbonatación debido a que estas se carbonataron a 80°C, en ellas el cúbico desaparece casi totalmente. El carbona

to cálcico presente en estas curvas está en forma de aragonito.

V.7.6. Difractogramas de las probetas con CaCO_3 hidratadas durante periodos de tiempo cortos a 60° y 80°C y carbonatadas a continuación a las mismas temperaturas.

Se realizaron los difractogramas de algunas de las muestras conteniendo CaCO_3 , añadido sobre el cemento aluminoso anhidro,-- hidratadas durante periodos cortos de tiempo y posteriormente carbonatadas.

En la figura 35 aparecen los espectros de Rayos X de las probetas de mortero, con CaCO_3 , hidratadas durante 6 horas a 60°C y carbonatadas durante 1 día con CO_2 a 60°C (fig. 35-1) y durante 5 días (fig. 35-2).

La figura 36 representa los difractogramas de las muestras de mortero con CaCO_3 , hidratadas durante 24 horas a 80°C y carbonatadas a la misma temperatura por espaciones de tiempo de 1 día de CO_2 (fig. 36-1) y 5 días de CO_2 (fig. 36-2).

Tales difractogramas, del estilo de los ya estudiados para las muestras hidratadas durante 28 días, no serán aquí más comentados. En el apartado correspondiente, V de Interpretación de resultados y Discusiones, se hace un estudio comparativo, de las diferencias relativas que se observan en los espectros en función del tiempo y la T^a .

Los análisis por DRX realizados sobre las muestras de probetas con CaCO_3 , hidratadas durante periodos cortos de tiempo a 60°C y 80°C y posteriormente carbonatadas con CO_2 gaseoso a las mismas temperaturas de curado, ponen de manifiesto algunas variaciones en cuanto a la intensidad relativa de las bandas de absorción que da idea, de forma cualitativa, de la cinética de

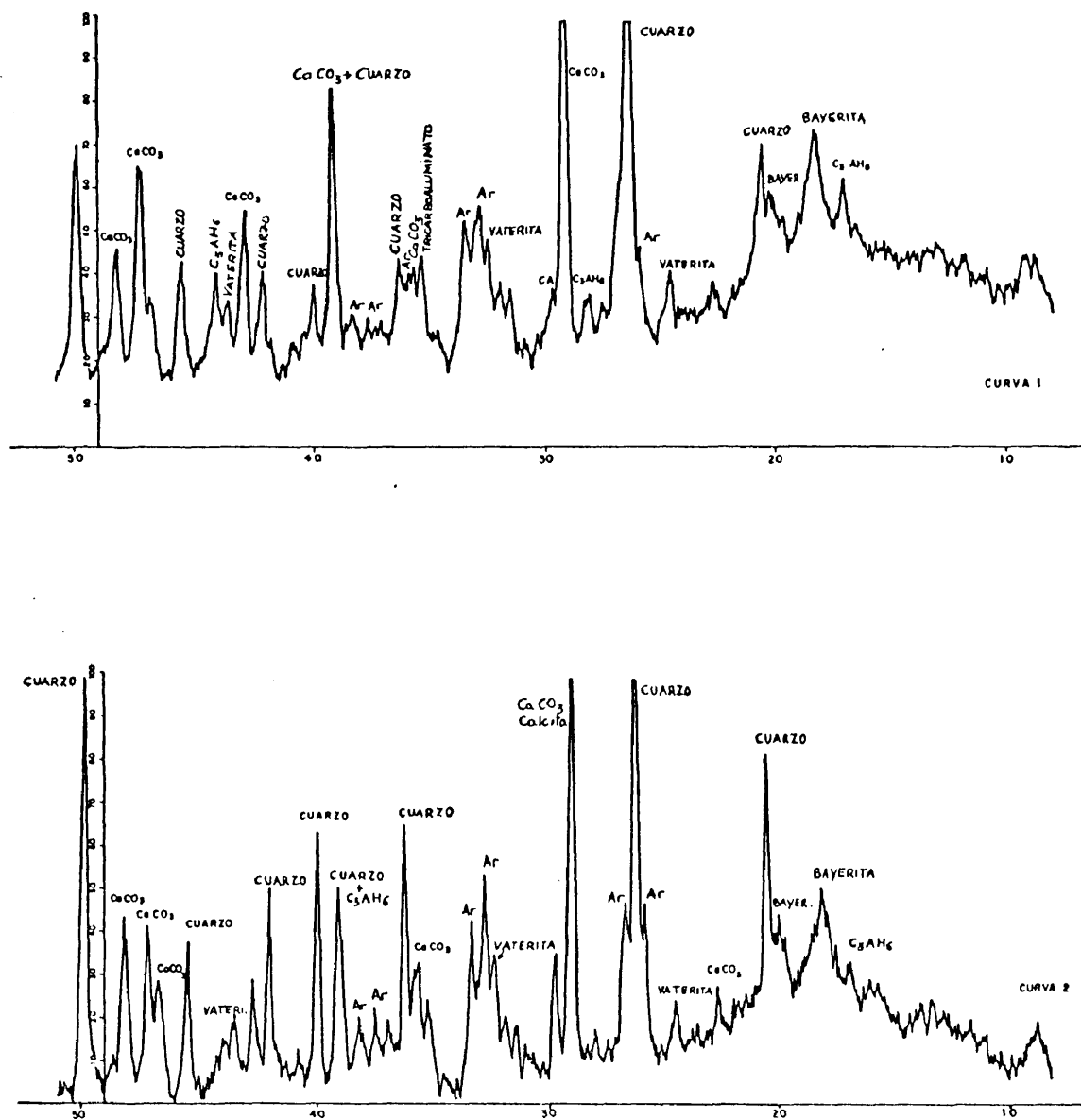


Figura 35.- Difractogramas correspondientes a probetas con CaCO_3 hidratadas durante 8 horas a 60°C y carbonatadas a 60°C durante 18 horas (Curva 1) y 5 días (Curva 2).

116

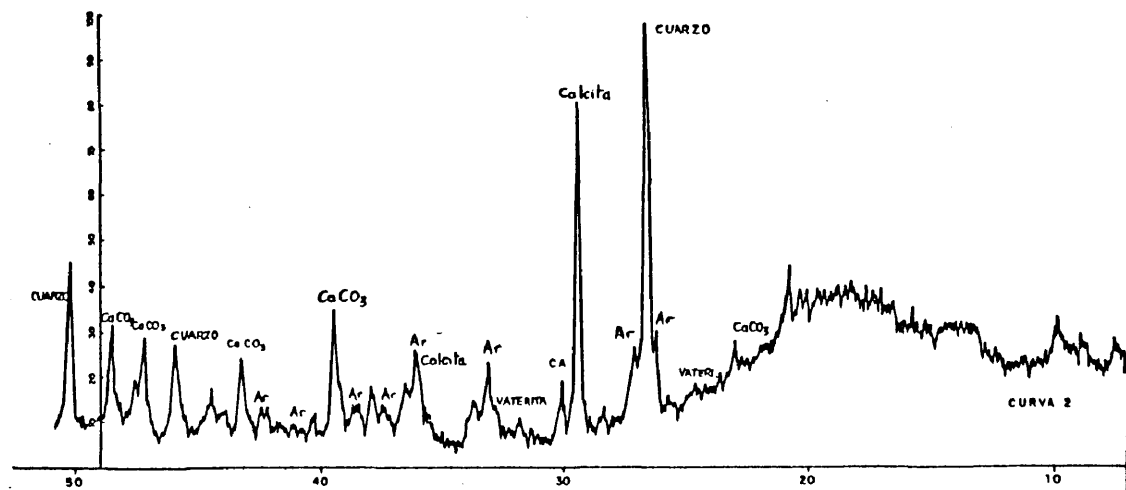
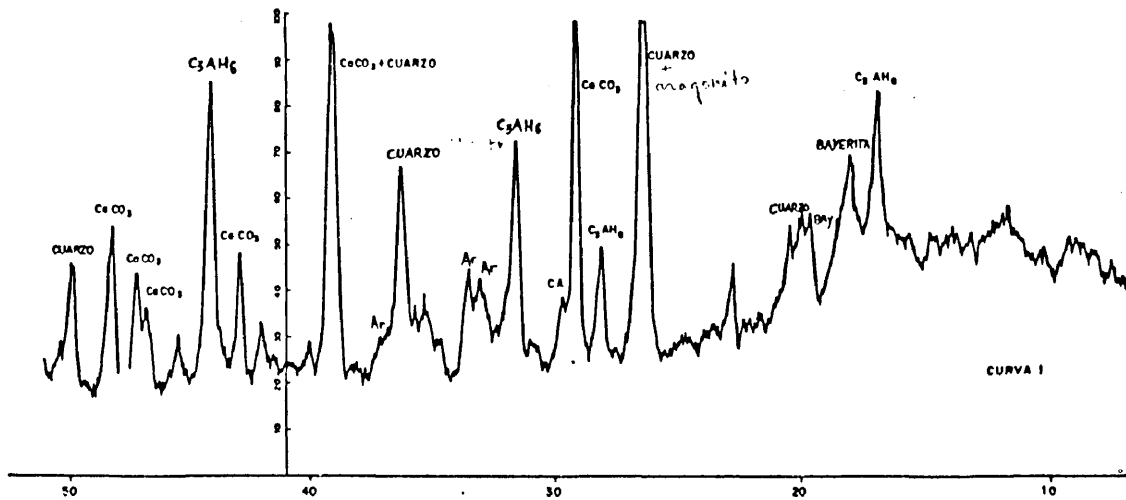


Figura 36.- Difractogramas correspondientes a probetas con CaCO_3 hidratadas durante 24 horas a 80°C y carbonatadas a 80°C durante : 1 día (Curva 1), y 5 días (Curva 2).

la reacción.

Muestras 60°C (6 h.) + 1 día CO₂. Probetas CaCO₃.

En esta muestra, igual que en todas las de RX, aparece --- cuarzo de la arena.

La cantidad de C₃AH₆ que se detecta, residual sin carbonatar, es muy pequeña.

El carbonato aparece en forma de calcita, aragonito y vaterita en menor proporción lo que indica una transformación intermedia.

Se detectan carboaluminatos: tricarbo

El hidróxido de aluminio aparece como bayerita, α -Al(OH)₃.

Muestra 60°C (6h) + 5 d. CO₂. Probetas con CaCO₃.

En esta muestra, la carbonatación está mucho más avanzada--- que en el caso de la muestra anterior. La proporción de C₃AH₆ es mínima, casi despreciable; también disminuye la proporción--- de carboaluminatos, respecto de la anterior.

El carbonato está en forma de aragonito, que aumenta considerablemente, por efecto de la adición de CO₂. Hay cierta proporción de calcita, si bien su proporción relativa es menor que en el caso anterior y también algo de vaterita que también aumentó ligeramente. El hidróxido de aluminio se mantiene en su forma de bayerita. Hay cuarzo de la arena.

Muestra 80°C (24 h) + 1 día CO₂ (20°C).

Esta muestra contiene mucho C₃AH₆ sin carbonatar. Se detecta carbonato cálcico en forma de calcita, con cierta proporción de aragonito.

Hay carboaluminatos: tricarbo, monocarbo y hemicarbo, sin duda por efecto del CaCO₃ añadido.

El hidróxido de aluminio, presenta forma de bayerita. Los picos de SiO₂ aparecen procedentes de la arena.

Muestra 80°C (24 h) + 5 días CO₂ (80°C).

Después de carbonatar a 80°C, hasta una edad de 5 días, la carbonatación aparece claramente más avanzada, desapareciendo el hidrato C₃AH₆. La calcita disminuye, apareciendo como principal producto de la carbonatación aragonito. Aparece también vaterita.

La bayerita se detecta igualmente.

Los carboaluminatos aparecen en cantidades mínimas.

V.7.7. Resistencias mecánicas de probetas con CaCO₃ hidratadas durante periodos cortos de tiempo, con adición posterior de CO₂ gaseoso.

Las tablas XXII, XXIII, XXIV y XXV muestran los datos de resistencias mecánicas a flexotracción y compresión para probetas conteniendo CaCO₃, curadas según los tratamientos expuestos anteriormente.

TABLA XXII

Probetas CO_2Ca 60°C durante 6 horas y carbonatadas con CO_2 (60°C)

Resistencias mecánicas

Probetas	1 día CO_2 (60°C)		3 días CO_2 (60°C)		5 días CO_2 (60°C)	
	Rf	Rc	Rf	Rc	Rf	Rc
1	109	672	147	852	145	757
2	139	662	158	816	170	899
3	182	617	161	899	185	836
4	173	653	194	880	157	826
5	166	554	173	894	125	769
6	141	653	157	833	181	780
7	114	694	189	822	126	781
8	145	659	164	922	187	766
9	117	662	197	942	172	769
10	134	602	190	795	115	708
11	110	658	162	762	125	832
12	115	592	148	831		
Σ	137	640	170	854	153	793
S	27	403	19'6	54'3	27'7	62'44
E	18	27	13	36	20	44
Lim. Con.	119-155	613-667	157-183	818-890	133-173	749-837

TABLA XXIII

Probetas CO₃Ca curadas a 60°C durante 24 horas y carbonatadas con CO₂.

		<u>Resistencias mecánicas</u>					
Probetas		1 día CO ₂ (60°C)		3 días CO ₂ (60°C)		5 días CO ₂ (60°C)	
		Rf	Rc	Rf	Rc	Rf	Rc
	1	134	756	141	811	204	830
	2	123	801	137	754	169	1109
	3	128	772	156	813	164	791
	4	156	690	145	848	167	897
	5	116	826	191	807	166	832
	6	142	799	155	944	163	832
	7	168	838	167	890	171	908
	8	111	774	166	772	163	844
	9	104	743	166	836	189	920
	10	159	744	166	739	163	957
	11	157	736	163	855		934
	12	154	725	169	786		857
Σ		129	767	160	821	172	892
S	s	24'7	43	14'66	55	14	56
ξ		16'36	29	10	37	10'55	57
Lim. Conf. 113-199		738-796		150-170		451,95-112,55	
				784-858		835-949	

TABLA XXIV

Probetas CO_2Ca curadas a 80°C durante 3 horas y carbonatadas con CO_2 gas a 80°C .

Resistencias mecánicas

Probeta		1 día CO ₂ (80°C)		3 días CO ₂ (80°C)		5 días CO ₂ (80°C)	
		Rf	Rc	Rf	Rc	Rf	Rc
	1	139	799	136	771	195	1018
	2	180	811	152	668	195	928
	3	156	705	207	896	153	856
	4	160	811	156	1053	173	962
	5	172	813	162	838	210	922
	6	161	834	216	973	243	929
	7	184	821	209	965	159	982
	8	170	726	246	1028	190	1088
	9	171	883	230	898	157	938
	10	161	859	231	1047	157	892
	11	154	853	232	827	149	973
	12	170	700	219	815	166	982
M		165	801	200	898	180	956
S		12'28	60'8	38	119'77	29'53	60
E		8'15	40'55	25'34	80	20	40
Lim.Conf. 157-173		760-856		175-225		160-200	
				818-978		916-996	

TABLA XXV

Probetas CO_2 Ca curadas a 80°C durante 1 día y carbonatadas con-
 CO_2 gas.

Resistencias mecánicas

Probeta	1 día CO_2 (20°C)		3 días CO_2 (80°C)		5 días CO_2 (80°C)	
	Rf	Rc	Rf	Rc	Rf	Rc
1	128	489	154	820	186	883
2	123	476	148	827	230	790
3	123	509	188	809	180	787
4	124	454	129	671	166	803
5	129	463	187	790	171	821
6	123	495	141	751	155	677
7	118	584	142	739	185	830
8	117	549	153	653	160	844
9	136	529	143	631	149	828
10	120	533	133	756	175	759
11	115	526	138	821	179	897
12	122	500	143	752	195	735
Σ	123	509	150	752	177	804
S	58	37'41	17'52	68'02	21'33	61
E	4	25	12	45'45	14	41
Lím. Con.	119-127	484-534	138-162	707-797	163-191	763-845

A continuación se dan los valores de resistencias mecánicas obtenidos para probetas del mismo tipo de curado que el de la tabla XXV, pero con carbonatación con CO_2 a 80°C , durante todo el tiempo que duró esta

Probeta	Resistencias mecánicas					
	1 día CO_2 (80°C)		3 días CO_2 (80°C)		5 días CO_2 (80°C)	
	R_f	R_c	R_f	R_c	R_f	R_c
1	276	1026	160	1210	175	1240
2	165	1023	148	972	168	1154
3	171	1016	247	1027	181	947
4	136	859	160	1135	149	1027
5	158	1051	178	1107	291	851
6	178	1010	167	1102	183	969
7	147	1097	159	1071	173	1029
8	162	1132	152	1091	157	1050
9	154	812	157	875	109	935
10	180	1039	167	965	170	1082
11	203	1081	154	900	221	1202
12		1028	168	813	266	1027
\bar{X}	175	1015	168	1022	187	1043
S	38	61	26	118	50	113
E	25	41	17	79	33	75
L.Conf.	200-150	1056-974	185-151	1101-943	220-154	1118-968

Probetas con CO₂-Ca, 28 días. Probetas hidratadas y carbonatadas a 60°C.

Rf= 165 Kp/cm² Rc= 969 Kp/cm²

60°C (6 horas) + 3 días CO₂ (60°C)

Rf= 170 Kp/cm² Rc=854 Kp/cm²

103%

88%

60°C (24 horas) + 3 días CO₂ (60°C)

Rf= 160 Kp/cm² Rc= 281 Kp/cm²

96'97% 97%

84'7 ≈ 85%

80°C (3 h.) + 3 días CO₂ (80°C)

Rf= 200 Kp/cm² Rc= 898 Kp/cm²

121%

92'67% ≈ 93%

80°C (3h.) + 5 días CO₂ (80°C)

Rf= 180 Kp/cm² Rc= 956 Kp/cm²

109%

98'65% 99%

80°C (24 h.) + 1 día CO₂ (20°C)

Rf= 123 Kp/cm² Rc= 509 Kp/cm²

74%

52%

+ 3 días CO₂ (80°C):

Rf=150 Kp/cm² Rc= 752 Kp/cm²

91%

77'6% ≈ 78%

5 días CO₂

Rf=177 Kp/cm² Rc= 804 Kp/cm²

107%

83%

V.8. Comportamiento de las resistencias mecánicas conservadas en diferentes disoluciones agresivas de las fases exagonal, cúbica y cúbica carbonatada. Durante 8 meses

Una vez estudiados los diferentes medios de fabricación y curado de las fases carbonatadas del cemento aluminoso, se realizaron una serie de ensayos cuya finalidad es comprobar su estabilidad con el tiempo.

Para la obtención de las fases carbonatadas se fabricaron probetas con relaciones a/c = 0'42 y c:ar = 1:3, que fueron hidratadas a 80°C durante 4 horas y posteriormente carbonatadas con CO₂ gaseoso, durante 3 días a la misma temperatura, dando las fases carbonatadas del C₃AH₆-

Con fines comparativos se obtuvieron además las fases hexagonal, CAH₁₀, y cúbica C₃AH₆, al hidratar probetas fabricadas con las mismas relaciones a/c y c:ar que en el caso anterior a 20°C (24 horas) y 80°C (4 horas) respectivamente.

Una vez fabricadas las probetas con las tres especies citadas, se sumergieron en los medios agresivos descritos en el apartado IV.2.4; es decir, agua de mar^(a), CaSO₄^(b) y NaSO₄^(c).

Los períodos de conservación en los medios agresivos a, b y c fueron: 7, 14, 21, 28 y 56 días, y 8 meses. A cada una de estas edades, fueron rotas a flexotracción y compresión 6 probetas por cada tipo de medio agresivo, para cada una de las tres fases en estudio: es decir, cúbico carbonatado, hexagonal y cúbico.

En las figuras 37, 38 y 39 aparecen representados los valores de resistencias mecánicas obtenidas para las tres especies citadas.

De la comparación de las tres fases: hexagonal cúbico y cúbico

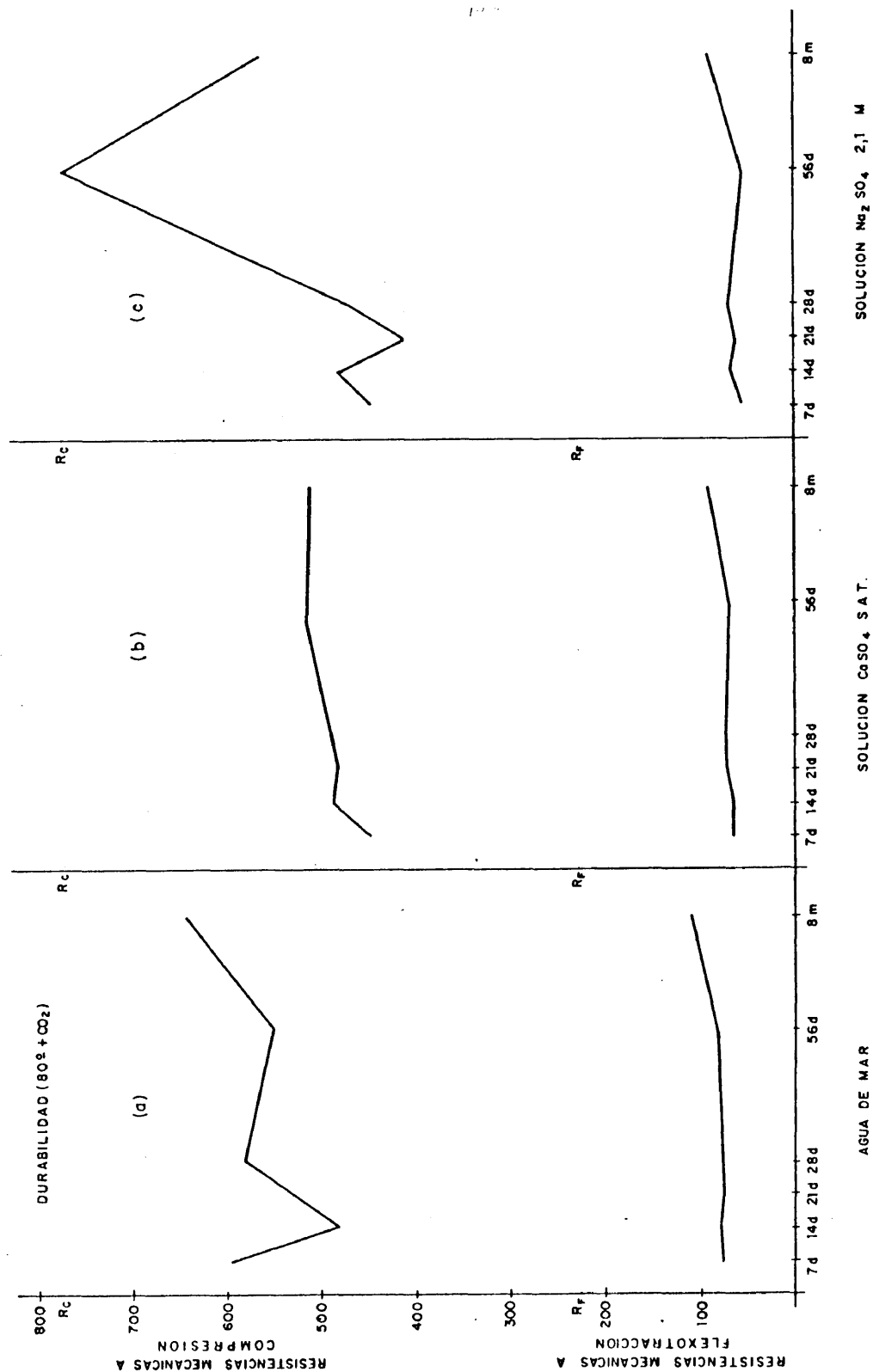


Figura 38.- Resistencias mecánicas de probetas hidratadas a $80^{\circ}C$ y carbonatadas durante 3 días a la misma temperatura, sumergidas en distintos medios agresivos (Agua de mar a $CaSO_4$ b. Na_2SO_4 c.) hasta un máximo de 8 meses.

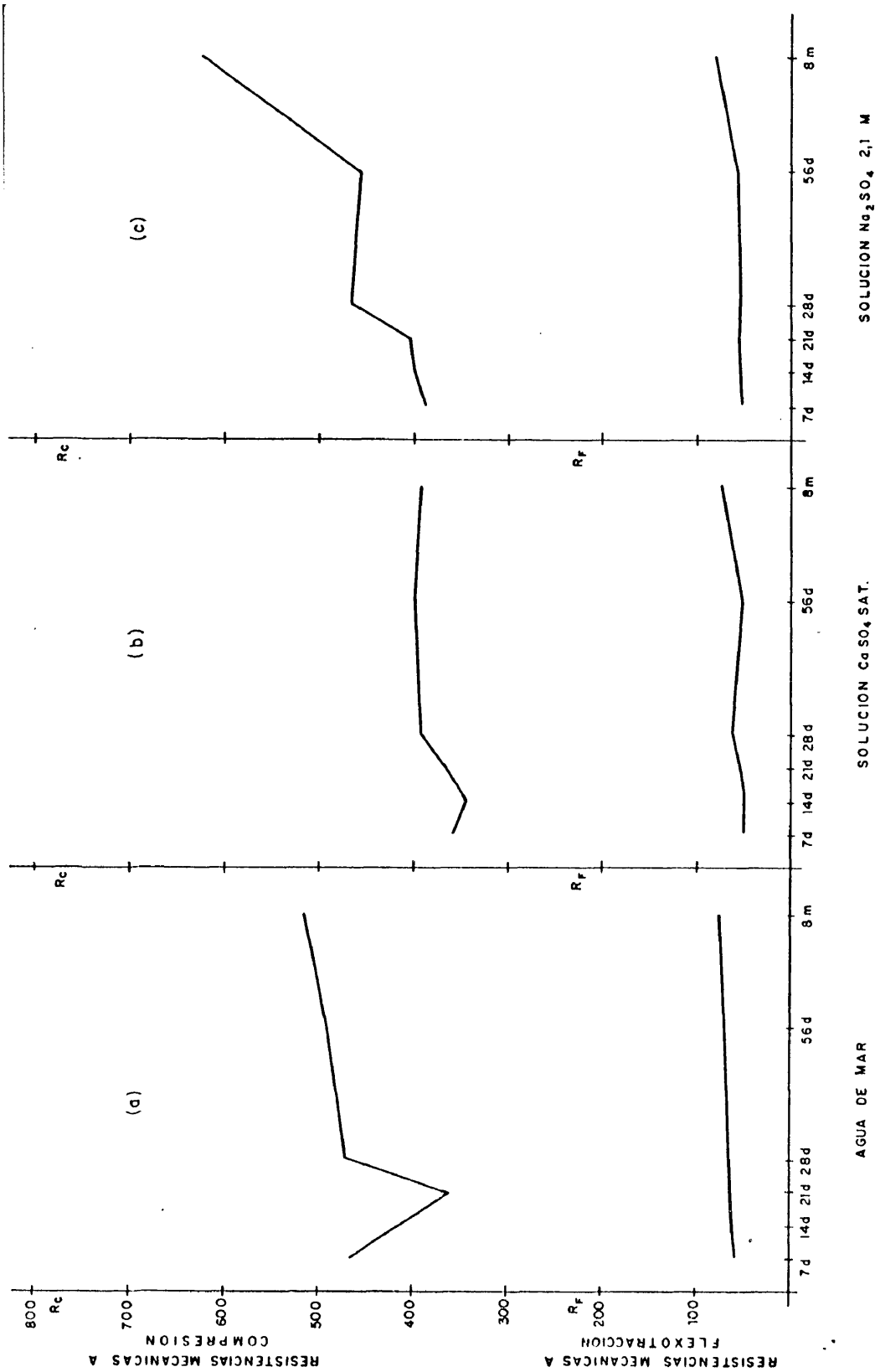


Figura 39.- Resistencias mecánicas de probetas hidratadas durante 3 horas a 80 °C, sumergidas en distintos medios agresivos (Agua de mar a, CaSO₄ b, Na₂SO₄ c), hasta un máximo de 8 meses.

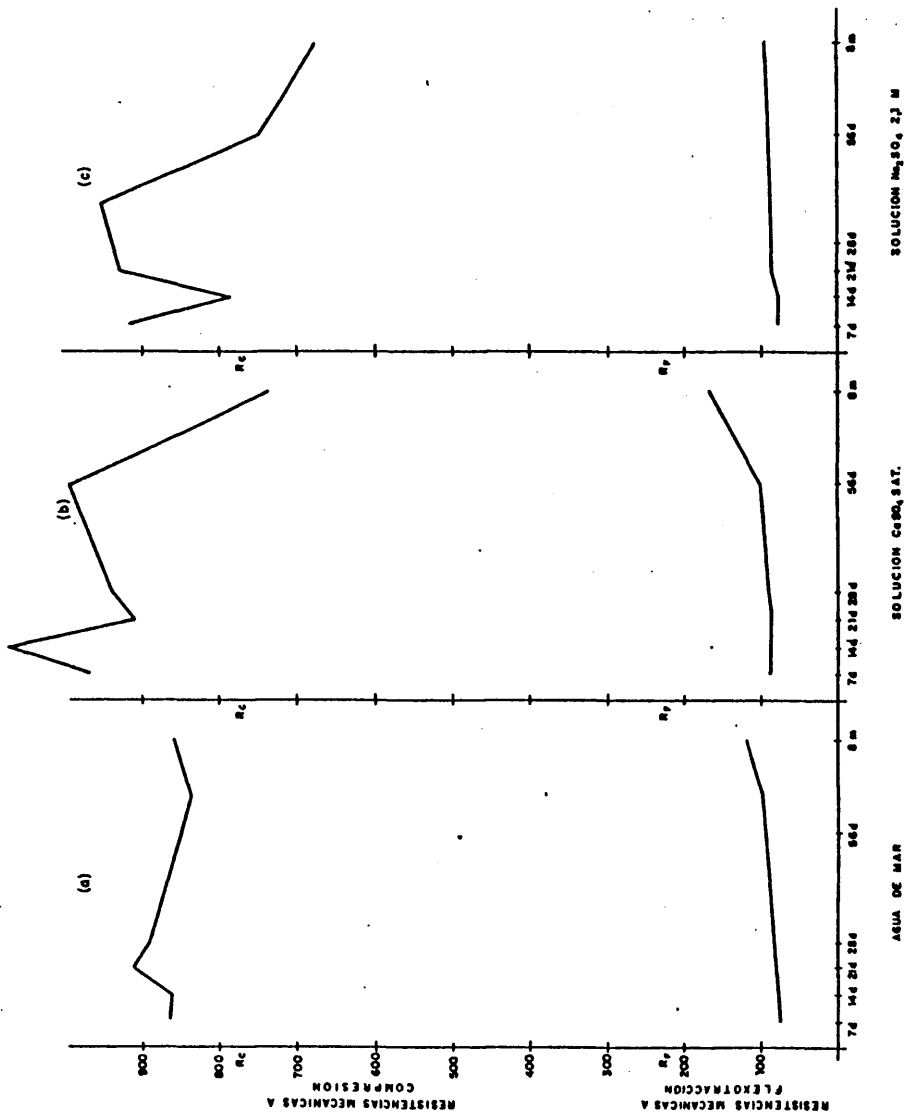


Figura 21.- Resistencias mecánicas de probetas curadas a 20°C, almacenadas en distintas soluciones saturadas (Agua de mar, CaSO_4 SAT., MgSO_4 2J M.), sometidas a esfuerzos de 8 meses.

bico carbonatado, se observa que el cúbico es el que da resistencias mecánicas inferiores. La adición a esta fase de CO_2 gaseoso, mejora ostensiblemente sus propiedades mecánicas, si bien las resistencias más elevadas son las obtenidas para la fase hexagonal, mortero curado a 20°C .

En agua de mar y CaSO_4 , tanto las fases carbonatadas como el cúbico, dan resistencias que aumentan con el tiempo, tanto a flexión como a compresión. En CaSO_4 , hemos detectado una caída en la resistencia mecánica de la fase hexagonal, 20°C , que no ocurre en las otras dos: 80° y $80^\circ + \text{CO}_2$; de 56 días a 8 meses.

En NaSO_4 , tanto la fase hexagonal, como la fase carbonatada, sufren caída de resistencias a compresión de 56 días a 8 meses, no llegando a caer por debajo de los 550 Kp/cm^2 , en ninguno de los dos casos.

Es de destacar que a los 8 meses de estar sumergidas en Na_2SO_4 , las probetas curadas a 80°C eran las menos atacadas, apareciendo las de 20°C , totalmente cubiertas de manchas blancas, con incrustaciones y desconchones en su superficie, que mostraba una total abrasión. Las fotos (5), (6) y (7), muestran esta diferencia en el ataque superficial producido por el ion Na^+ (efecto de la hidrólisis alcalina descrito en el apartado II.3.1).

Como puede observarse en la foto (7), las probetas carbonatadas ($80^\circ\text{C} + \text{CO}_2$), estaban en buen estado. Una vez rotas, estas probetas presentaban en su interior, pequeñas motas blancas dispersas. Un esquema de las secciones de las probetas después de rotas sería:

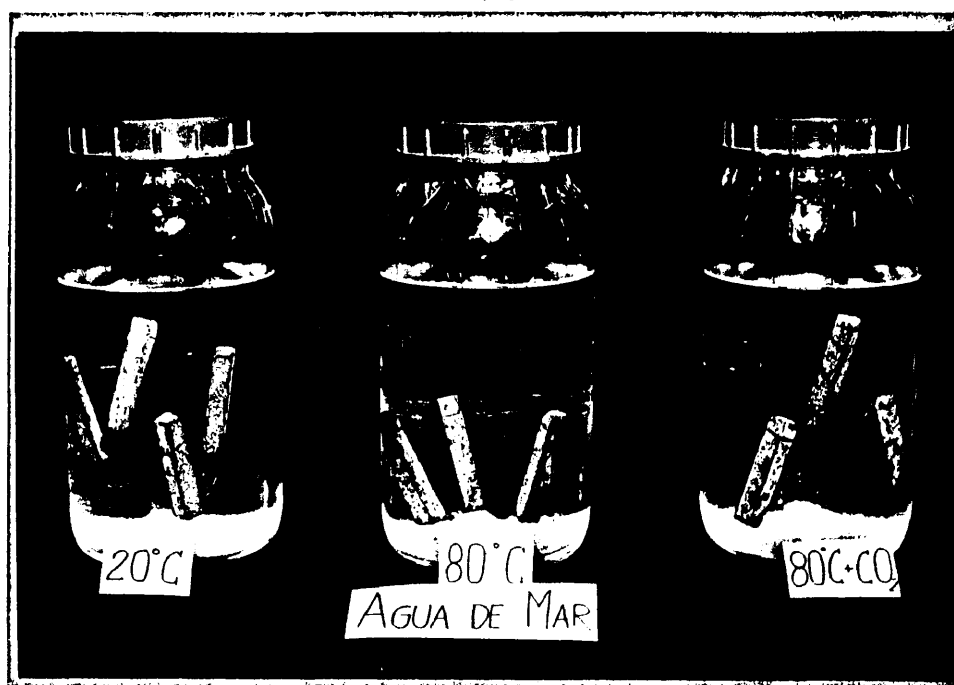


FOTO 5



FOTO 6

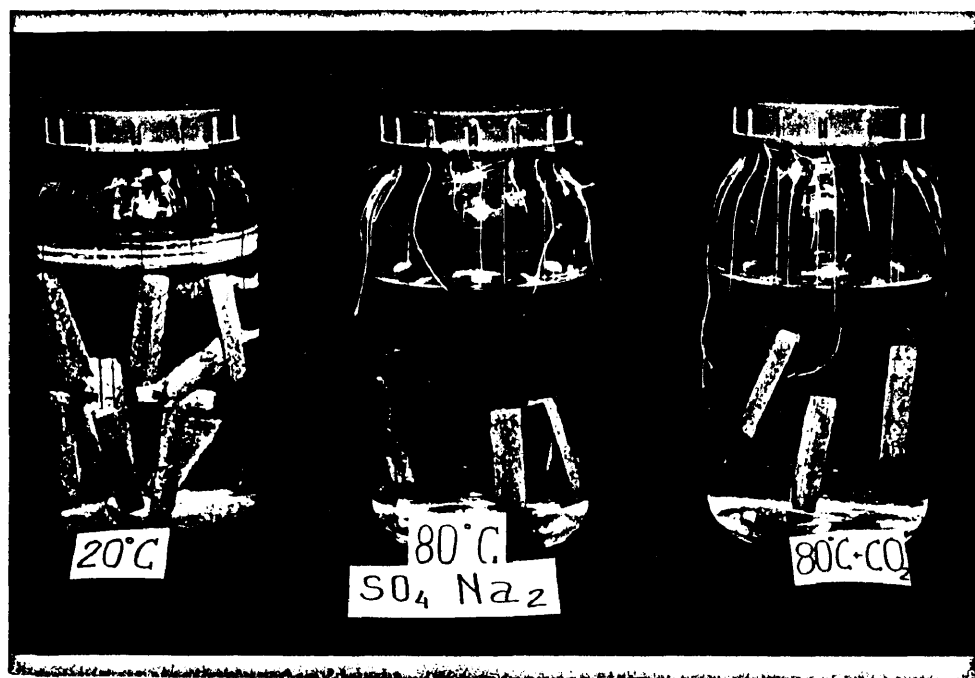


FOTO 7

, En ningún caso, se obtiene pérdida de las resistencias mecánicas a flexotracción.

En resumen, podemos afirmar que las fases carbonatadas --- presentan un comportamiento a los medios agresivos estudiado -- bueno, estando comprendido el valor de sus resistencias entre - el hexagonal y el cúbico. El CO_2 añadido a la fase cúbica del cemento aluminoso, produce sobre esta un aumento de sus resistencias mecánicas. Sólo es observable en detrimento de tales fases carbonatadas la caída de resistencia mecánica a compresión en el período de 56 días a 8 meses. Si bien, no cae por debajo de los 550 Kp/cm^2 .

V.9. Evaluación de la corrosión de las armaduras metálicas.

El estudio de la corrosión de las armaduras metálicas se -- llevó a cabo mediante las técnicas de determinación gravimétrica de la pérdida de peso, resistencia de polarización y curvas I-E, anteriormente descritas en el Apartado IV.3.8., correspondiente al capítulo de Técnica Instrumental.

Las variables a estudiar fueron: tipos de acero, negro y -- galvanizado; temperatura, 20° , 60° y 80°C ; curado, con y sin -- carbonatación; aditivos, superfluidificante y $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ como in-hibidor de la corrosión; tiempo, desde las primeras horas del -- amasado hasta un máximo de 170 días.

En todos los casos se fabricaron dos probetas por ensayo, -- con dos redondos cada una, lo que hizo un total de cuatro redondos por tipo de acero y ensayo.

V.9.1. Ensayos en condiciones naturales de conservación.

Se estudió el efecto del aumento de la temperatura y de la carbonatación en la velocidad de corrosión del acero, tanto ne-

gro como galvanizado, embebidos en mortero sin aditivos, y adicionados con un superplastificante. En el caso del acero negro se estudió también el efecto de un 3% de $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$, en relación al peso de cemento. Para ello se fabricaron probetas con relación a/c = 0'42 y relación cemento;arena = 1:3, que fueron curadas a: 20°C durante 24 horas, 60°C durante 3 horas, (60°C----- (3 horas) + 3 días de CO_2) y (80°C (3 horas) + 3 días de CO_2).-

También se estudió el comportamiento del acero negro y galvanizado embebido en mortero de aluminoso frente al agua de mar artificial como agresivo. Para ello se fabricó un mortero muy--poroso con relación a/c = 0'48 y c:a = 1:6. Se eligió como curado el de (80°C (3 horas) + 3 días de CO_2).

En la figura 40 a se muestra la pérdida de peso total----- 110 días en mg/cm^2 (el valor corresponde a la media de cuatro---redondos idénticos, determinada gravimétricamente. En el caso---del acero sin protección, se puede percibir que: a/el cemento---aluminoso curado a 20°C y cuando se conserva sin alteraciones,--protege perfectamente el acero, produciendo pérdidas de peso --casi despreciables; la hidratación a 60°C no supone práctica---mente un aumento de la pérdida de peso, con respecto a la de ---20°C.

b/ La carbonatación sin embargo produce, para este acero, una --intensificación del ataque, más notable a la temperatura de hi--dratación de 80°C que a la de 60°C.

c/La adición de superfluidificante es favorable para todas las--temperaturas, incluso si hay posterior carbonatación.

d/Sin embargo, la adición de nitrito cálcico no parece tener un efecto inhibitor como era de esperar.

e/La conservación en agua de mar no parece tener una influencia agresiva para las armaduras, ya que la pérdida de peso total---observada, es prácticamente la misma que para el mortero conser--vado parcialmente sumergido en agua destilada.

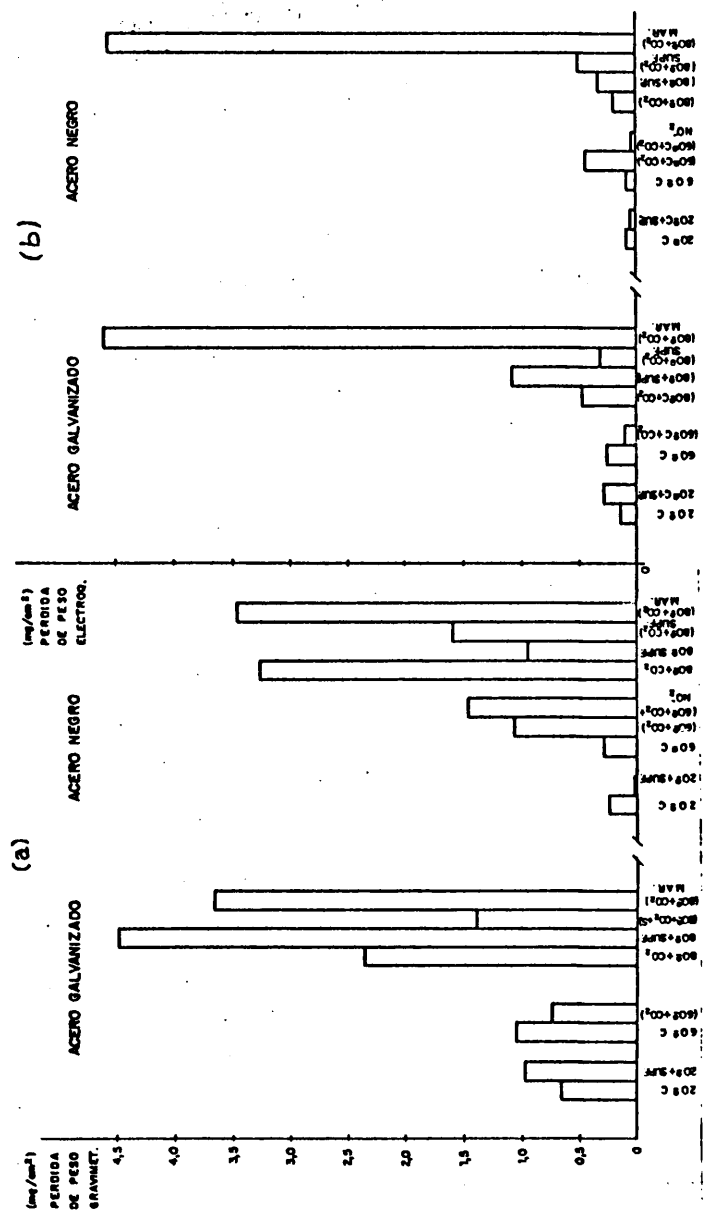


Figura 40.- Pérdidas de peso atmosféricas (a) y atmosféricas (b) representadas frente al tipo de acero y ambiente.

En cuanto al acero galvanizado: a/También la pérdida de peso en el mortero curado a 20°C es pequeña, aunque superior a la del acero negro. El aumento de la temperatura de hidratación -- hasta 60°C , no supone una intensificación del ataque, que sí se produce sin embargo con la hidratación a 80°C .

b/ La adición de superplastificante y la carbonatación tienen -- efectos contrarios al que ejercían en el acero negro, ya que la carbonatación supone una reducción del ataque y el aditivo una -- intensificación del mismo en todos los casos, excepto para el -- mortero curado a $(80^{\circ}\text{C} + \text{CO}_2)$, fase carbonatada estable en la -- que el superplastificante reduce notablemente la corrosión ob -- servada.

c/La conservación en agua de mar implica un aumento de la pérdi -- da de peso observada, respecto del mismo mortero conservado en -- agua destilada.

En la parte b de la misma figura se han representado las -- pérdidas de peso calculadas a partir de los datos electroquími -- cos de Rp tal y como se detalló en el apartado correspondiente, IV,3.8.2.

Una primera observación indica que las pérdidas de peso -- electroquímicas son bastante inferiores a las gravimétricas de -- bido al error que se introduce con la no eliminación instrumen -- tal de la caída ohmica. A pesar de ello, si puede comprobarse -- que hay una relación cuantitativa en la incidencia relativa de -- las variables estudiadas, excepto para el mortero $(60^{\circ}\text{C} + \text{CO}_2 + \text{NO}_2^-)$ y el mortero $(80^{\circ}\text{C} + \text{CO}_2)$.

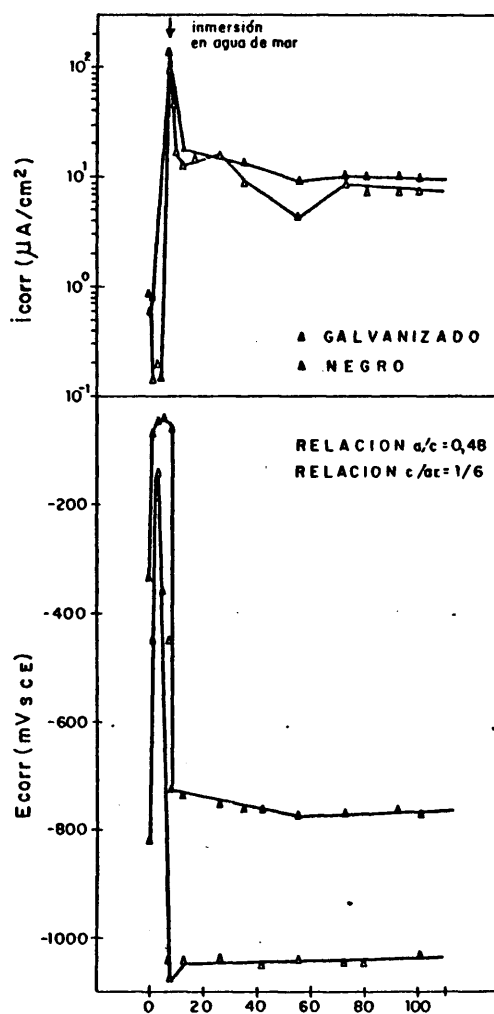
PROBETAS (80 °C + CO₂) SUMERGIDAS EN AGUA DE MAR

Figura 41.- i_{corr} y E_{corr} de las probetas hidratadas a 80°C (3 horas) y carbonatadas a la misma temperatura (3 días), sumergidas en agua de mar, en función del tiempo.

Destaca la discordancia entre las pérdidas de peso gravimétricas y electroquímicas en el caso de las probetas conservadas en agua de mar, donde, debido a la porosidad del mortero y a la elevada conductividad del agua de mar como electrolito, no ha-- debido tener influencia la caída ohmica IR. Esta concordancia-- justifica al menos para el presente ensayo, la validez y fiabi-- lidad de las medidas de R_p para la determinación de la veloci-- dad de corrosión de armaduras embebidas en hormigón.

En la figura 41, se presentan tanto la I_{corr} como la E_{corr} a lo largo del tiempo de estas probetas conservadas en agua de-- mar y cuya pérdida de peso, calculada a partir de estos datos-- electroquímicos, es bastante coincidente con la determinada gra-- vimétricamente. Puede observarse que la I_{corr} durante el curado es relativamente moderada y aumenta notablemente al ser introdu-- cido el mortero en el agua de mar, alcanzando luego un valor -- prácticamente estable. Los E_{corr} presentan unas variaciones si-- milares a los de la I_{corr} .

No se presentan en el presente trabajo la evolución de am-- bas variables, I_{corr} y E_{corr} , para el resto de las probetas en-- sayadas, ya que al variar la IR con el tiempo, no se puede apli-- car un factor constante de corrección de los valores electroquí-- micos. Factor que con interés meramente ilustrativo se ha calcu-- lado para el valor global de la pérdida de peso y se da en la-- penúltima columna de la tabla XXVI. En la última columna se ha-- presentado con el mismo interés de mero ejemplo la R compensada instrumentalmente, con el potenciómetro utilizado para las cur-- vas potenciodinámicas, en la última medida de R_p .

V.9.2. Trazado de curvas potenciodinámicas.

Se determinaron las curvas I-E, tal y como se detalló en-- el apartado IV.3.8.3., sólo para algunas de las variables estu-- diadas en el apartado anterior.

Figura 12.-

ACERO NEGRO CURVAS POTENCIODINAMICAS

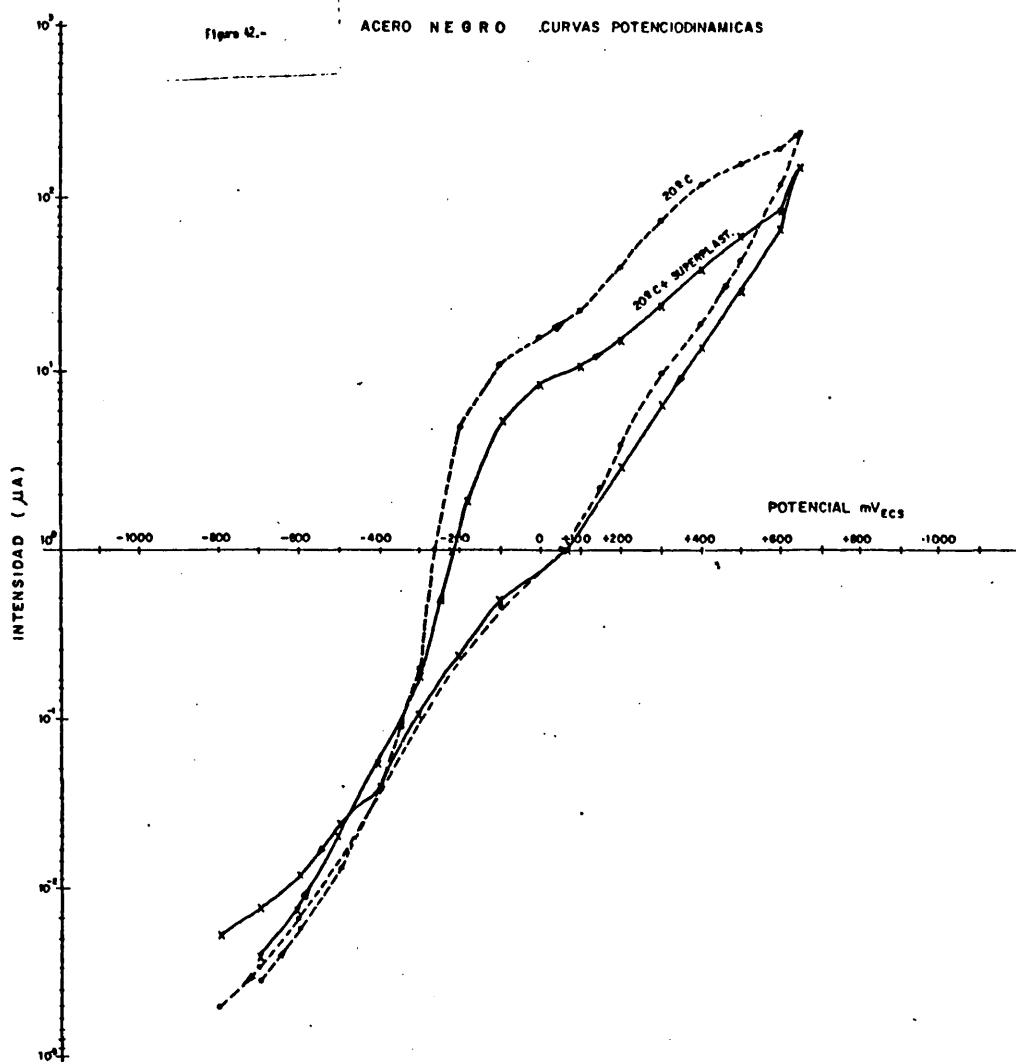
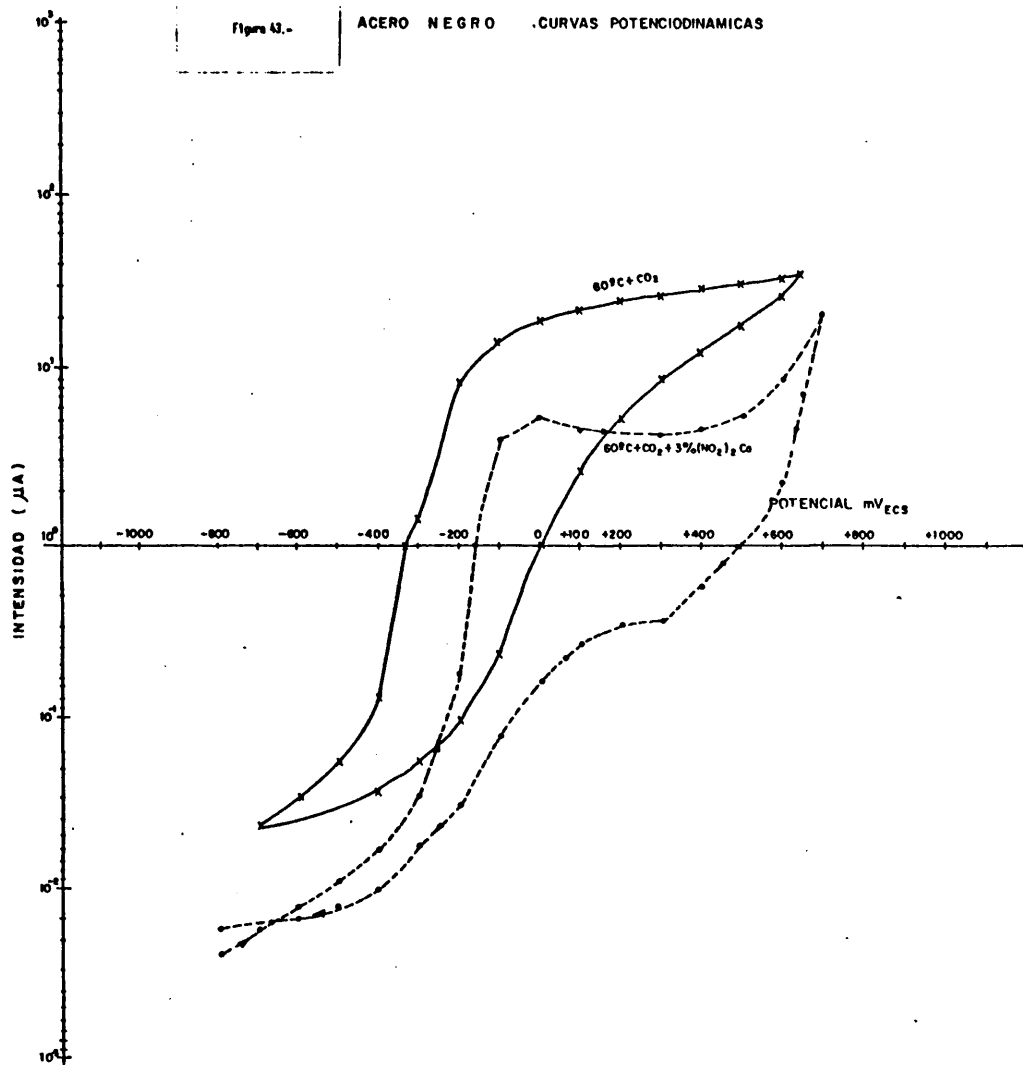
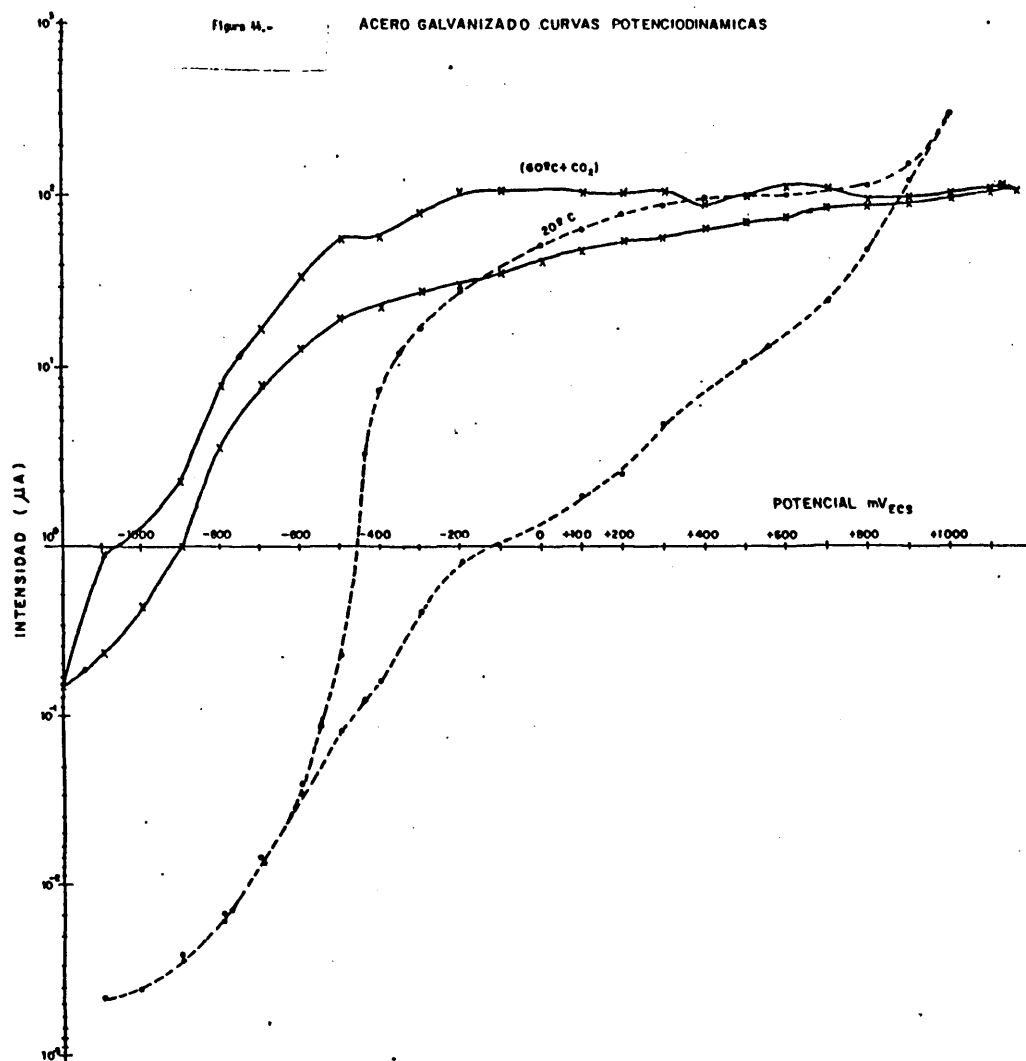


Figura 43.-

ACERO NEGRO .CURVAS POTENCIODINAMICAS





En la figura 42 se representan las curvas correspondientes al acero sin protección curado a 20°C , sin aditivos y con el superplastificante. Se observa que la curva no presenta un relleno de pasivación, y que el tipo de corrosión que puede producirse en este mortero es de tipo generalizado, lo cual se justifica debido a que el pH de este mortero es menos básico que el Portland y aunque se produce una capa pasiva, ésta es menos compacta y estable que a pH más elevados.

Las curvas correspondientes a aceros negros embebidos en mortero curado a $(60^{\circ}\text{C} + \text{CO}_2)$ con y sin $(\text{NO}_2)_2\text{Ca}$ se presentan en la figura 43, en la que se percibe que la curva presenta una intensidad límite de pasivación, que aunque de valor elevado, indica la existencia de una capa más o menos estable de productos de corrosión. La presencia de nitritos reduce el valor de la intensidad límite y acentúa la pasividad.

El caso del acero galvanizado se ha representado en la figura 44, en la que se comprueba en concordancia igualmente con las medidas gravimétricas, que no hay diferencia notable entre el curado a 20°C y el curado a $(60^{\circ}\text{C} \text{ con } \text{CO}_2)$ en la intensidad límite alcanzada en el rellano de pasivación, que por otro lado es de 5 a 10 veces superior al del acero sin protección. Sí hay diferencias notables en las ramas catódicas y el valor del potencial para $I=0$, debido a las diferentes productos de corrosión que se deben producir con ambos tipos de curado, y cuya identificación y análisis no puede ser objeto de la presente investigación.

V.9.3. pH de las aguas de conservación.

Las probetas pertenecientes al estudio de la corrosión de armaduras, de $2 \times 5.5 \times 8$ cm., inmediatamente después de amasadas y curadas, según las distintas condiciones, se sumergieron parcialmente en agua destilada, dentro de botes de plástico. Así permanecieron todo el tiempo hasta el final del ensayo, en que se sacaron para romper, siendo realizadas todas las medidas

electroquímicas en las mismas condiciones.

En las aguas de conservación de las probetas se midieron los pH, obteniendo los valores que se dan en la tabla XXVIII. Por cada tipo de acero y ensayo, aparecen dos valores del pH, pertenecientes a las dos probetas gemelas. La diferencia entre los valores más elevados, pH= 9'3 y el más bajo, pH= 8'1 no resulta muy notable.

No hay una tendencia clara, en los valores del pH a que las probetas carbonatadas tengan menor pH que las no carbonatadas.

V.9.4. Cloruros en las probetas conservadas en agua de mar

Al finalizar los ensayos, se rompieron las probetas y una parte del mortero se molió convenientemente y se analizaron los Cl^- mediante el método de Mohr. Los valores obtenidos fueron:

TABLA XXVI: Tipo de acero | % Cl^- /mortero | % Cl^- /peso cemento

Negro	0'28	1'96
Galvanizado	0'319	2'23

V.9.5. Resistencias mecánicas de las probetas amasadas con $(\text{NO}_2)_2\text{Ca}$.

Al utilizar $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ como inhibidor, se consideró necesario el estudio del efecto de este aditivo sobre las resistencias mecánicas del mortero de cemento aluminoso en su fase de cúbico carbonatado.

Para ello, se amasaron probetas de mortero de 1x1x6 cm. con las relaciones a/c = 0'42 y c:ar= 1:3. El agua de amasado contenía $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ en una proporción del 3% respecto al peso de cemento (disolución al 33% de $(\text{NO}_2)_2\text{Ca}$). Las probetas se hidrataron durante 6 horas a 60°C, carbonatándose a continuación du-

rante 3 días a 60°C.

La tabla XXVII muestra las resistencias a flexotracción--- y compresión de las probetas rotas a la edad de 5 días.

TABLA XXVII

Nº Probeta	Resistencias mecánicas a flexión de probetas con (NO ₂) ₂ Ca curadas a 60°C+CO ₂		Resistencias mecánicas a compresión de probetas con (NO ₂) ₂ Ca curadas a (60°C+CO ₂)	
		Kp/cm ²		Kp/cm ²
1	135	"	719	"
2	124	"	548	"
3	237	"	644	"
4	230	"	658	"
5	134	"	577	"
6	183	"	680	"
7	164	"	650	"
8	124	"	689	"
9	142	"	707	"
10	190	"	713	"
11	241	"	719	"
12	141	"	723	"
\bar{X}	170	Kp/cm ²	670	Kp/cm ²
S	44'79		57'24	
\bar{E}	29'72		37'98	38
Límites con.	200-140		708-632	

Estos valores son algo inferiores a los obtenidos para las mismas condiciones de curado (apartado), si bien, el descenso observado no es significativo.

TABLA XXVIII

Valores de pH, pérdidas de peso y resistencia óhmica de las aguas de conservación y las probetas utilizadas en los ensayos de corrosión de armaduras.

Temp.	Tipo acero	Tipo probeta	pH	(g/cm^2) Pérdida de peso grav.	(g/cm^2) Pérdida de peso elect.	P.D. Grav. p.p. elect.	(ohmios) Rohm.
20°C	Negro	Sin adit.	9,0-8,7	2,47	0,80	3,09	$8,4 \times 10^3 \Omega$
	Galv.	"	9,1-9,3	6,7	1,06	6,32	$10,1 \times 10^3 \Omega$
	Negro	supf.	9,2-9,0	0,15	0,57	0,26	$6,7 \times 10^3 \Omega$
	Galv.	"	9,0-9,0	9,82	2,90	3,38	$5,9 \times 10^3 \Omega$
60°C	Negro	Sin adit.	9,1-8,5	3,00	0,79	3,79	$3,4 \times 10^3 \Omega$
	Galv.	"	8,4-8,9	10,60	2,61	4,06	$2,9 \times 10^3 \Omega$
	Negro	Con+CO ₂	9,0-9,0	10,42	4,42	2,35	$11,4/10^3 \Omega$
	Galv.	"	8,6-8,5	7,5	1,17	6,38	$11,5 \times 10^3 \Omega$
80°C	Negro	NO ₂ +CO ₂		14,77	0,32	45,7	
	Negro	Sin+CO ₂	8,1-8,2	32,77	2,03	16,14	$19 \times 10^3 \Omega$
	Galv.	"	8,3-8,2	23,70	4,69	5,05	$17,3 \times 10^3 \Omega$
	Negro	supf.	9,2-9,2	9,55	3,35	2,85	$19,7 \times 10^3 \Omega$
	Galv.	"	9,0-8,9	44,92	10,93	4,11	$33,1 \times 10^3 \Omega$
	Negro	supf+CO ₂	9,0-8,9	15,92	4,90	3,25	$72,6 \times 10^3 \Omega$
	Galv.	"	9,2-8,9	13,97	3,15	4,43	$27 \times 10^3 \Omega$
	Negro	CO ₂ -MAR	7,9 (*)	34,35	45,67	0,75	$0,25 \times 10^3 \Omega$
	Galv.	"		36,47	46,18	0,79	$0,15 \times 10^3 \Omega$

(*) Valor medio de tres medidas del único recipiente.

V.9.6. Espectros IR y RX de las probetas utilizadas en los ensayos de corrosión.

Se realizaron los espectros de IR y DRX de las especies -- presentes en las muestras curadas a 20°C, 80°C y 80°C+CO₂, una vez finalizados los ensayos de corrosión y rotas las probetas:

Se detectaron las fases siguientes:

Probetas curadas a 20°C

Además del cuarzo proveniente de la arena del mortero, el principal constituyente detectado por RX fue el aluminato hidratado hexagonal, CAH₁₀. Además se detectó hidróxido de aluminio en sus fases de gibbsita, γ -Al(OH)₃ y bayerita δ -Al(OH)₃.

En esta muestra aparecía también calcita, sin duda debido al efecto de la meteorización de la pasta de cemento; así como trazas de C₃AH₆, aparecida por conversión del cemento.

Probetas curadas a 80°C

El principal constituyente de estas probetas, además del -- cuarzo, fue el aluminato hidratado cúbico C₃AH₆. El hidróxido -- de aluminio estaba en forma de gibbsita. Aparecían las fases --- carbonatadas, calcita y monocarboaluminato C₃A.CaCO₃.11 H₂O, co -- mo consecuencia de la meteorización producida por el CO₂ atmós -- férico.

Probetas curadas a 80°C + CO₂

Junto con el cuarzo de la arena, se detectan por DRX, los -- carbonatos cálcicos: calcita, aragonito y vaterita, así como el monocarboaluminato C₃A. CaCO₃. H₁₁. La muestra se encuentra ca -- si totalmente carbonatada, con cantidades mínimas de C₃AH₆ re -- sidual. El hidróxido de aluminio se detecta en sus dos formas -- de gibbsita y bayerita.

La técnica de IR, corrobora todos los datos aportados por -- DRX.

De todo ello puede deducirse que la transformación perse --

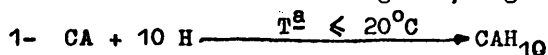
guida se consiguió en todas las probetas utilizadas para los en
sayos de corrosión.

VI. DISCUSION

VI.1. Compuestos formados.

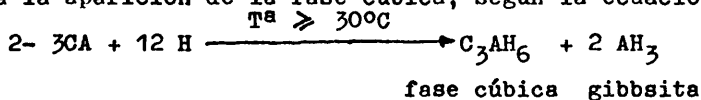
Probetas que no contienen CaCO_3 .

De acuerdo con el hecho ampliamente conocido y suficientemente explicado en el apartado correspondiente a conocimientos bibliográficos del presente trabajo, la hidratación del aluminato monocálcico, CA, cuando ésta tiene lugar a 20°C , da lugar a la formación del aluminato hexagonal, según la reacción:



compuesto detectado en este trabajo en las probetas curadas a 20°C (curado -1 del cuadro general I, de CONDICIONES DE CURADO).

La hidratación a las temperaturas que han sido utilizadas a lo largo de todo el trabajo, es decir: 40°C , 60°C y 80°C , da lugar a la aparición de la fase cúbica, según la ecuación:



La aparición y evolución de tales compuestos, detectados--- mediante análisis IR y RX, se han estudiado en profundidad en -- los correspondientes apartados de RESULTADOS, denominados α -2, -- α -3 y α -4 en el cuadro I, de CONDICIONES DE CURADO.

La adición de CO_2 sobre las probetas hidratadas, previamente, a la fase cúbica, conduce a la formación de fases carbonatadas, según la ecuación:



Reacción cuyos productos formados son termodinámicamente estables.

El agua que se desprende durante la reacción de carbonata---

A) HIDRATACION PROBETAS SIN CaCO_3				B) HIDRATACION PROBETAS CON CaCO_3			
T ^o		TIEMPO		T ^o		TIEMPO	
1	20°C	28 dias		1	20°C	28 dias	
2	40°C	28 dias		2	60°C	28 dias	
3	60°C	28 dias					
4	80°C	28 dias					
C) PROBETAS SIN CaCO_3				D) PROBETAS CON CaCO_3			
HIDRATACION		CARBONATACION		HIDRATACION		CARBONATACION	
T ^o	Tiempo	T ^o	Tiempo	T ^o	Tiempo	T ^o	Tiempo
1	40°C 28 dias	20°C 3 dias 40°C 3 dias		1	20°C 28 dias 40°C 3 dias	20°C 3 dias 40°C 3 dias	
2	60°C 28 dias	20°C 3 dias 60°C 3 dias		2	60°C 28 dias	60°C 3 dias	
3	80°C 28 dias	20°C 3 dias 80°C 3 dias					
4	60°C 6 horas	60°C 18 horas 3 dias 5 dias		4	60°C 6 horas	60°C 18 horas 3 dias 5 dias	
5	60°C 24 horas	60°C 24 horas 3 dias 5 dias		5	60°C 24 horas	60°C 24 horas 3 dias 5 dias	
6	80°C 3 horas	80°C 21 horas 3 dias 5 dias		6	80°C 3 horas	80°C 21 horas 3 dias 5 dias	
7	80°C 24 horas	80°C 24 horas 3 dias 5 dias		7	80°C 24 horas	80°C 24 horas 3 dias 5 dias	

TABLA I_p: CONDICIONES DE CURADO

2) HIDRATACION PROBETAS SIN $CaCl_2$				3) HIDRATACION PROBETAS CON $CaCl_2$			
T°	TIEMPO	COMPUESTOS FORMADOS		T°	TIEMPO	COMPUESTOS FORMADOS	
20°C	28 días	$Ca(OH)_2$		20°C	28 días	$Ca(OH)_2 + CaCO_3$ (baja humedad)	
40°C	28 días	$C_3AH_6 + \gamma-Al(OH)_3$					
60°C	28 días	$C_3AH_6 + \gamma-Al(OH)_3$		60°C	28 días	$C_3AH_6 + CaCO_3 + \alpha-AlH_3$ (baja humedad)	
80°C	28 días	$C_3AH_6 + \gamma-Al(OH)_3$					
4) PROBETAS SIN $CaCl_2$				5) PROBETAS CON $CaCl_2$			
CURADO		COMPUESTOS FORMADOS		CURADO		COMPUESTOS FORMADOS	
HIDRATACION	CO_2			HIDRATACION	CO_2		
1				1			
40°C 28 días	20°C 3 días	$CaCO_3 + \gamma-Al(OH)_3 + \alpha-Al_2O_3$		20°C 28 días	20°C 3 días	$CaCO_3$ (baja humedad) + $\alpha-Al_2O_3$ (baja humedad)	
40°C 3 días	40°C 3 días	Arregunto, Gibsita, $\alpha-Alumina$		60°C 3 días	60°C 3 días	$CaCO_3$ (baja humedad) + $\alpha-AlH_3$ (baja humedad) + $\alpha-Al_2O_3$ (baja humedad)	
2				2			
60°C 22 días	20°C 3 días	$CaCO_3 + \gamma-Al(OH)_3 + \alpha-Al_2O_3$		60°C 23 días	60°C 3 días	$CaCO_3 + \alpha-Al_2O_3 + \alpha-Al(OH)_3$	
60°C 3 días	60°C 3 días	Arregunto, Gibsita, $\alpha-Alumina$					
3				3			
80°C 28 días	20°C 3 días	$CaCO_3 + \gamma-Al(OH)_3 + \alpha-Al_2O_3$					
80°C 3 días	80°C 3 días	Arregunto, Gibsita, $\alpha-Alumina$					
4				4			
60°C 18 horas	60°C 18 horas			60°C 22 días	60°C 22 días		
60°C 3 días	60°C 3 días	$CaCO_3 + \gamma-Al(OH)_3 + \alpha-Al_2O_3$		60°C 3 días	60°C 3 días	$CaCO_3 + \alpha-AlH_3 + \alpha-Al_2O_3$	
60°C 5 días	60°C 5 días	Arregunto		60°C 5 días	60°C 5 días	Arregunto, Bayesita	
5				5			
60°C 24 horas	60°C 24 horas			60°C 24 días	60°C 24 días	$CaCO_3 + \alpha-AlH_3 + \alpha-Al_2O_3$	
60°C 3 días	60°C 3 días	$CaCO_3 + \gamma-Al(OH)_3 + \alpha-Al_2O_3$		60°C 3 días	60°C 3 días	Arregunto, Bayesita	
60°C 5 días	60°C 5 días	Arregunto		60°C 5 días	60°C 5 días		
6				6			
80°C 3 horas	80°C 3 horas	$CaCO_3 + \gamma-Al(OH)_3 + \alpha-Al_2O_3$		20°C 3 horas	20°C 3 horas	$CaCO_3 + \alpha-AlH_3 + \alpha-Al_2O_3$	
80°C 5 días	80°C 5 días	Arregunto		80°C 5 días	80°C 5 días	Arregunto, Bayesita	
7				7			
80°C 24 horas	80°C 24 horas			80°C 24 días	80°C 24 días	$CaCO_3 + \alpha-AlH_3 + \alpha-Al_2O_3$	
80°C 3 días	80°C 3 días	$CaCO_3 + \gamma-Al(OH)_3 + \alpha-Al_2O_3$		80°C 3 días	80°C 3 días	Arregunto, Bayesita	
80°C 5 días	80°C 5 días	Arregunto		80°C 5 días	80°C 5 días		

TABLA II D FORMACION DE COMPUESTOS

A) HIDRATACION PRUEBAS SIN CaCO_3				B) HIDRATACION PRUEBAS CON CaCO_3			
T°	TIEMPO	R_c	R_c	T°	TIEMPO	R_c	R_c
20°C	28 días			20°C	28 días	96	660
40°C	28 días	113	580				
60°C	28 días	142	613	60°C	28 días	97	742
80°C	28 días	167	799				
C) PRUEBAS SIN CaCO_3				D) PRUEBAS CON CaCO_3			
CURADO		R_c	R_c	CURADO		R_c	R_c
HIDRATACION	CO_2			HIDRATACION	CO_2		
40°C 28 días	20°C 3 días	134	752	20°C 28 días	20°C 3 días	124	791
	40°C 3 días	131	770		60°C 3 días	124	817
	60°C 3 días	151	773		60°C 28 días	165	969
60°C 28 días	60°C 3 días	152	929				
	20°C 3 días	147	856				
80°C 28 días	80°C 3 días	167	1.135				
60°C 28 días	60°C 3 días	146	754	60°C 28 días	60°C 3 días	137	646
60°C 6 horas	60°C 3 días	161	800	60°C 6 horas	60°C 3 días	170	854
	60°C 5 días	153	811		60°C 5 días	153	793
	60°C 24 horas	141	732		60°C 24 horas	129	767
60°C 24 horas	60°C 3 días	149	815	60°C 24 horas	60°C 3 días	160	821
	60°C 5 días	152	816		60°C 5 días	172	892
	20°C 21 horas	114	702		30°C 21 horas	165	801
30°C 5 horas	30°C 3 días	132	913	30°C 31 horas	30°C 3 días	200	893
	30°C 5 días	130	859		30°C 5 días	180	956
	30°C 24 horas	128	725		20°C 24 horas	123	509
30°C 24 horas	30°C 3 días	137	820	30°C 24 horas	30°C 3 días	150	752
	30°C 5 días	138	932		30°C 5 días	177	804
					30°C 24 horas	175	1015
					30°C 24 horas	168	1022
					30°C 5 días	187	1043

TABLA III_D RESISTENCIAS MECÁNICAS

ción del aluminato cúbico hidratado (C_3AH_6), se observa de manera muy palpable durante las primeras horas de adición de CO_2 , impregnando las gotas de agua condensada la cámara de carbonatación en su totalidad; y siendo arrastrada hacia el exterior de la misma al pasar corriente de CO_2 .

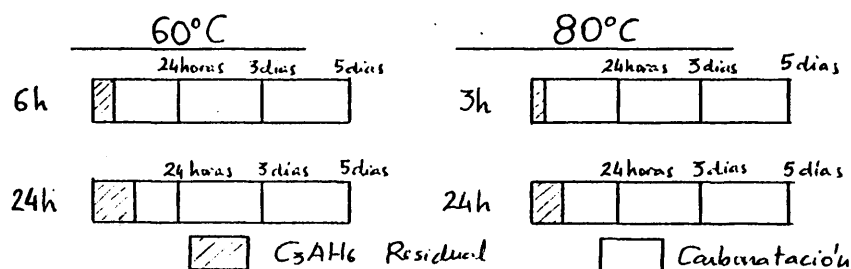
Una vez que la reacción de carbonatación termina, la eliminación de agua desaparece, siendo ésta, pues, una forma orientativa de saber cuando las probetas están carbonatadas.

Los productos de reacción de la ecuación 3 aparecen en todas las probetas del tipo denominado χ , en el cuadro I, de CONDICIONES DE CURADO, en las que tuvo lugar un tratamiento térmico durante la hidratación con adición posterior de CO_2 , tanto en las curadas durante 31 días (28 días de hidratación + 3 días de carbonatación) χ -A como en aquellas cuyo curado fue tan sólo de días - todos los curados del tipo χ -B.

Cinética de hidratación y carbonatación.

En la evolución de las fases carbonatadas durante el curado, es de destacar la incidencia de la temperatura y del tiempo invertido en la hidratación de las probetas sobre la aparición de tales fases en las edades más tempranas estudiadas. Así, en el curado a $60^\circ C$ se detecta una menor proporción de C_3AH_6 residual, sin carbonatar, en probetas hidratadas durante 6 horas y carbonatadas durante 18 horas (edad total de 24 horas desde el momento del amasado), que en probetas hidratadas durante 24 horas a continuación (edad total 48 horas desde el momento del amasado). Estas últimas en las que el proceso de hidratación fue más largo, presentan después de un día de carbonatación una cantidad superior de C_3AH_6 , sin carbonatar que en el caso de las probetas con 6 horas de hidratación, donde el avance de la reacción de carbonatación fue mayor. Este hecho se representa esquemáticamente a continuación, donde puede verse además que a las edades de 3 y 5 días de adición de CO_2 , ambas edades de hidratación permiten obtener un estado de carbonatación muy avanzado.

A 80°C se observa el mismo efecto, las probetas hidratadas durante 3 horas y carbonatadas a continuación durante 21 -- horas presentan un estado de carbonatación más avanzado que las que fueron hidratadas durante 24 horas y carbonatadas durante -- las 24 horas siguientes; además, la cantidad de C_3AH_6 que permanece sin carbonatar a esta temperatura es menor que la que aparece a la misma edad en las probetas curadas a 60°C, es decir, -- representándolo en forma esquemática:



Como se representa en los esquemas, de acuerdo con los resultados obtenidos por análisis IR para tales muestras, las cantidades de hidrato cúbico residual son menores en el caso de -- los 80°C que en el de los 60°C, para una misma edad, lo que indica que la transformación evoluciona tanto más cuanto mayor es la temperatura de hidratación.

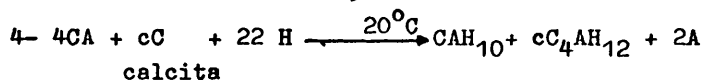
De todo ello, se deduce que durante las primeras horas, inmediatamente después del amasado, se pueden conseguir los mejores resultados desde el punto de vista de la obtención de los -- compuestos deseados.

Puesto que en nuestro caso, se trata de conseguir dos transformaciones sobre las probetas, edades mínimas en la primera de ellas, la hidratación, -- tales como: 3 horas a 80°C y 6 horas a -- 60°C --, no sólo suponen un extraordinario ahorro de tiempo y energía calorífica, sino que también permiten la posibilidad de que la segunda de las transformaciones tenga lugar sobre las probetas cuando estas presentan unas condiciones óptimas para un -- cambio estructural por la acción del CO_2 . En efecto, las probetas una vez hidratadas, mantienen una morfología tanto más vulnerable, es decir, más fácilmente alterable en su estructura --

cristalina adquirida con la hidratación inicial, cuanto menor-- sea el tiempo que han sido curadas anteriormente.

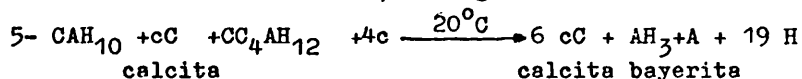
Probetas que contienen CaCO_3

La adición de CaCO_3 promueve la formación de carboaluminatos (1). En efecto, cuando la hidratación del cemento aluminoso tiene lugar a 20°C (curado -1 del cuadro I de CONDICIONES DE--CURADO), en presencia de CaCO_3 , tiene lugar la reacción:



como se comprueba en el apartado IV.7.2. correspondiente a RE--
SULTADOS.

La adición posterior de CO_2 a 20°C sobre los productos aparecidos en la reacción anterior, da lugar a:



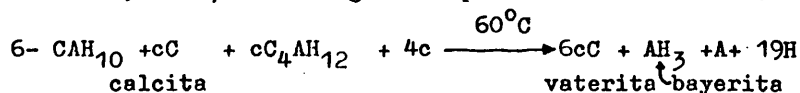
La calcita que aparece en el primer miembro de esta reacción es la que fue añadida al cemento anhidro como agente carbonatante como se ve a lo largo del trabajo; su presencia da lugar a los carboaluminatos de acuerdo con la reacción 4. La adición---posterior de CO_2 sobre tales carboaluminatos conduce a la aparición de CaCO_3 (calcita), alúmina y bayerita como productos finales, destruyéndose el carboaluminato a medida que la carbonatación avanza.

La calcita que aparece en el segundo miembro de la reacción tiene, pues, una naturaleza distinta a la añadida en un principio, es por esto que las dos se mantienen en la ecuación.

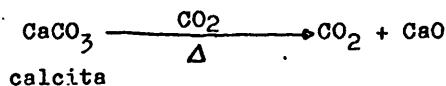
La reacción 5 pone de manifiesto la inestabilidad de los --carboaluminatos frente a la acción del CO_2 , siendo los productos obtenidos al final de la reacción termodinámicamente estables.

Si las probetas conteniendo CaCO_3 después de hidratadas a--

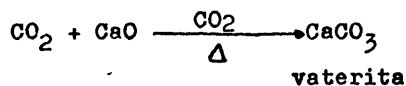
20°C se carbonatan a continuación mediante adición de CO₂ a ----
60°C durante 3 días, tiene lugar la aparición de las fases:



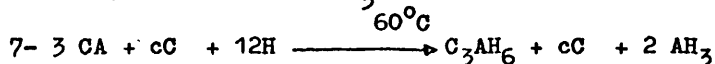
Esta ecuación, 6, es igual que la anterior, 5, si bien, -- las fases cristalinas no son las mismas por el efecto de la temperatura, apareciendo vaterita, bayerita y alúmina. De ello se desprende que por efecto del calor, el carbonato cálcico (calcita) sufre una transformación, según la reacción:



volviendo a cristalizar después en forma de vaterita.

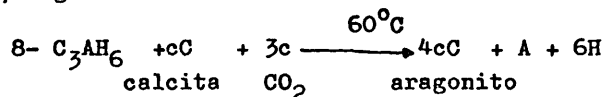


La hidratación a 60°C de las probetas de mortero de cemento aluminoso, conteniendo CaCO₃, da lugar a la reacción:

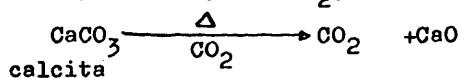


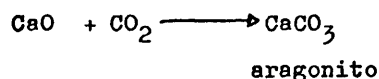
El hidrato formado en este caso es el C₃AH₆ cúbico, compuesto detectado en el correspondiente apartado IV.7.2. experimental.

La carbonatación posterior, mediante adición de CO₂ a ---- 60°C, sigue la reacción:



En este caso, el carbonato cálcico sufre también transformación en su estructura pasando de calcita a aragonito por el efecto de la temperatura y del CO₂, según:





Cinética de hidratación y carbonatación en probetas con---
CaCO₃

Los productos finales que aparecen en la reacción de carbonatación, ecuación 8 de probetas conteniendo CaCO₃ se detectan en todas las probetas a las que se ha sometido al tipo de curado denominado δ en el cuadro I, de CONDICIONES DE CURADO.

Los productos formados son los mismos después de 31 días de curado (δ A-2) que a las 24 horas desde el momento del amasado (δ -B, 3 y 5). Este hecho es algo muy importante desde el punto de vista del ahorro de tiempo y energía calorífica, ya que permite obtener en un tiempo "mínimo" fases estables termodinámicamente igual a las que se consiguen con un tratamiento más prolongado.

En cuanto al avance de la reacción, igual que ocurría en las probetas sin CaCO₃, se observan diferencias de unas muestras a otras en cuanto a la cantidad de C₃AH₆ residual, dependiendo de la temperatura y de la edad de hidratación.

A la edad de 24 horas desde el momento del amasado, probetas con CaCO₃, hidratadas a 60°C durante 6 horas y carbonatadas 18 horas a la misma temperatura mediante adición de CO₂, presentan una cantidad de C₃AH₆ sin carbonatar inferior a la que aparece en muestras hidratadas 24 horas a 60°C y a continuación carbonatadas por efecto del CO₂ durante 24 horas; puesto todo ello de manifiesto a través de su correspondiente análisis IR (Apartado IV.7.5. de RESULTADOS).

La carbonatación a 80°C de probetas conteniendo CaCO₃, produce una cantidad de C₃AH₆ sin carbonatar menor que las de 60°C, a la misma edad y condiciones de curado.

El empleo de temperaturas tanto de 80°C y 60°C durante el curado permite observar una carbonatación prácticamente total -

de las probetas después de 3 días de tratamiento con CO_2 . Esto es así hasta el punto que la adición posterior de CO_2 hasta un total de 5 días no produce ningún avance posterior en la citada carbonatación.

La evolución de la reacción de carbonatación después de -- pasar corriente de CO_2 , en probetas con CaCO_3 , es más avanzada -- que en las probetas que no contenían carbonato para una misma -- edad y temperatura de curado; esto pone de manifiesto el efecto beneficioso de su capacidad carbonatante sobre el cemento alumi -- noso. Este efecto es de máxima importancia cuando se tratan de carbonatar grandes masas de hormigón, dado que la adición de --- CO_2 sobre ellas, actúa principalmente sobre su superficie y la -- profundidad de su acción dependerá del acceso del CO_2 a su in -- terior según la porosidad del hormigón.

En cambio cuando se quiere carbonatar una masa de gran vo -- lumen, la adición de CaCO_3 al cemento anhidro antes de su ama -- sado permite una distribución homogénea en el interior de su -- masa, permitiendo la total carbonatación de éste y asegurando, -- de esta manera, la obtención de sus fases finales estabilizadas, efecto que unido a la adición de CO_2 desde el exterior, permite obtener resultados óptimos desde el punto de vista de la obten -- ción de fases carbonatadas. Tal avance permite obtener en menor tiempo los compuestos deseados.

Por todo ello, en el presente trabajo se considera como -- vía idónea de trabajo la utilización de:

a/ CaCO_3 como agente carbonatante añadido al cemento anhi -- dro antes de amasar.

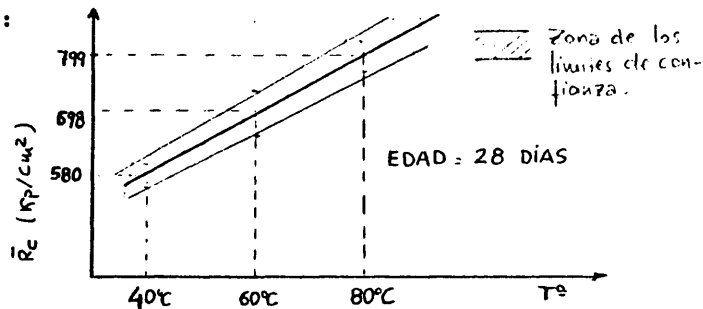
b/ Una $t^a = 80^\circ\text{C}$ durante todo el curado, tanto en la hidra -- tación como en la carbonatación.

c/ Una edad de hidratación de 3 horas seguidas de 18 horas -- de adición de CO_2 o a lo sumo de 3 días.

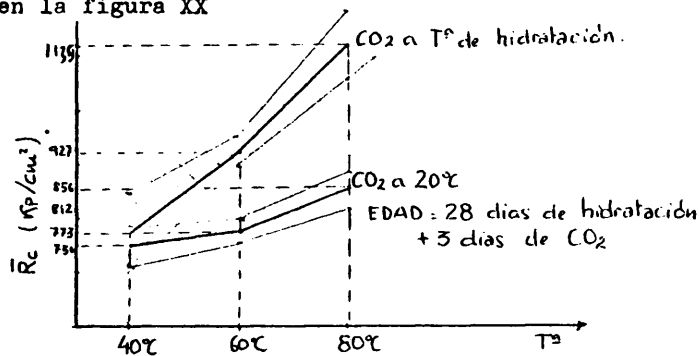
Con esto termina la discusión en cuanto a formación y apa -- rición de compuestos pasando a continuación a considerar el es -- tudio de las resistencias mecánicas.

VI.2. Discusión de las resistencias mecánicas. Probetas sin CaCO_3

El aumento de la temperatura durante la hidratación produce un aumento en las resistencias mecánicas de las probetas directamente proporcional a la temperatura empleada: Así en probetas de mortero: 1:3 de cemento aluminoso, con una relación $a/c = 0.42$, curadas a las temperaturas de 40°C , 60°C y 80°C , durante 28 días, se obtienen los valores que se representan a continuación:



La adición posterior sobre las mismas probetas hidratadas de CO_2 durante 3 días, permite obtener los valores de R_c (Kp/cm²) que aparecen en la figura XX



Esto supone unos incrementos posteriores en los valores correspondientes a las resistencias mecánicas.

Por consiguiente:

a/Cuando la carbonatación se produce a 20°C , sobre las probetas, los incrementos son:

$$\Delta Rc\ 40^{\circ}C = Rc\ (28\ d.\ 40^{\circ}C + 3\ d.\ CO_2\ 20^{\circ}C) - Rc\ (28\ d.\ 40^{\circ}C) = 170\text{Kp/cm}^2.$$

$$\Delta Rc\ 60^{\circ}C = Rc\ (28\ d.\ 60^{\circ}C + 3\ d.\ CO_2\ 20^{\circ}C) - Rc\ (28\ d.\ 60^{\circ}C) = 190\text{Kp/cm}^2.$$

$$\Delta Rc\ 80^{\circ}C = Rc\ (28\ d.\ 80^{\circ}C + 3\ d.\ CO_2\ 20^{\circ}C) - Rc\ (28\ d.\ 80^{\circ}C) = 57\text{Kp/cm}^2.$$

El hecho de que el incremento sufrido por las probetas a $80^{\circ}C$ sea menor que el que se verifica en las probetas de $40^{\circ}C$ y $60^{\circ}C$ se interpreta como debido a que la temperatura de $20^{\circ}C$ es insuficiente para aumentar las resistencias conseguidas durante la hidratación a $80^{\circ}C$.

b/ Si la carbonatación tiene lugar a las mismas temperaturas de hidratación, es decir, a $40^{\circ}C$, $60^{\circ}C$ y $80^{\circ}C$ respectivamente, tales incrementos son:

$$\Delta Rc\ 40^{\circ}C = Rc\ (28\ d.\ 40^{\circ}C + 3\ d.\ CO_2\ 40^{\circ}C) - Rc\ (28\ d.\ 40^{\circ}C) = 190\text{Kp/cm}^2$$

$$\Delta Rc\ 60^{\circ}C = Rc\ (28\ d.\ 60^{\circ}C + 3\ d.\ CO_2\ 60^{\circ}C) - Rc\ (28\ d.\ 60^{\circ}C) = 231\text{Kp/cm}^2$$

$$\Delta Rc\ 80^{\circ}C = Rc\ (28\ d.\ 80^{\circ}C + 3\ d.\ CO_2\ 80^{\circ}C) - Rc\ (28\ d.\ 80^{\circ}C) = 336\text{Kp/cm}^2$$

Todos ellos esquematizados dan lugar a la siguiente tabla.

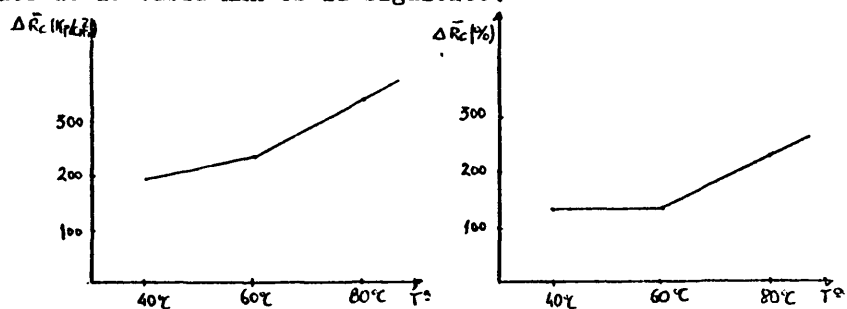
TABLA XXX

T^a	$\Delta Rc\ (\text{Kp/cm}^2)$ y % en la carbonatación a $20^{\circ}C$		$\Delta Rc\ (\text{Kp/cm}^2)$ y % en la carbonatación a $20^{\circ}C$	
$40^{\circ}C$	170	130'6%	190	132'7%
$60^{\circ}C$	190	110'7%	231	133 %
$80^{\circ}C$	57	107 %	336	227 %

La adición de CO_2 acompañada de un aumento de la temperatura, produce un aumento mucho más acusado que en el caso en el que tal adición se realizó a $20^{\circ}C$.

En todos los casos, la carbonatación por adición de CO_2 ---

sobre las probetas, produce incrementos en las resistencias mecánicas a compresión superior al 100%. El efecto del aumento de resistencias es más elevado cuando la temperatura de carbonatación es la misma que la utilizada durante la hidratación, esto es, 40°C, 60°C y 80°C, y tanto más elevado cuanto más alta es la temperatura; y así: de 190 Kp/cm² que se obtiene de incremento a la temperatura de 40°C, se pasa a obtener un incremento de 231 Kp/cm² al trabajar con 60°C y 336 Kp/cm² cuando se utilizan 80°C. Estos valores en % suponen aumentos del 132'7%, 133% y 227% respectivamente. La representación gráfica de los datos obtenidos de la tabla XXX es la siguiente:



Una vez discutidos los valores de resistencias mecánicas a compresión obtenidos en probetas hidratadas durante 28 días, vamos a considerar los valores correspondientes a las probetas hidratadas durante periodos cortos de tiempo. Se demuestra en el presente trabajo que a edades de curado cortas, grupo -B de la tabla I, de CONDICIONES DE CURADO pueden conseguirse resistencias mecánicas muy similares, o al menos con un porcentaje elevado de las obtenidas después de un curado de 31 días, grupo -A de la misma tabla. Esto se pone de manifiesto en la tabla III, de RESISTENCIAS MECANICAS donde aparecen todos los valores medios de las resistencias obtenidas con todos los tipos de curado estudiados.

Y así, utilizando 60°C durante un periodo de hidratación a 6 horas y carbonatando a continuación a la misma temperatura durante 18 horas (lo que hace un total de 24 horas respecto al final del amasado) se obtiene una $\overline{R_c} = 754 \text{ Kp/cm}^2$, lo que supo---

ne un 81% con respecto al valor 929 Kp/cm^2 , correspondiente a probetas hidratadas durante 28 días y carbonatadas 3 días a la misma temperatura de 60°C . Si se prosigue la carbonatación con CO_2 por espacio de 3 días, las resistencias mecánicas a compresión dan un valor de $\overline{Rc} = 800 \text{ Kp/cm}^2$ lo que supone un 86% del -- de referencia (31 días de curado). Una carbonatación de 5 días permite obtener 811 Kp/cm^2 , es decir un 87'3% respecto al valor 929 Kp/cm^2 de 31 días de curado.

Esto supone un ahorro muy considerable de tiempo y un ahorro de energía calorífica, puesto que a una edad de 24 horas--- desde el momento del final del amasado se consigue una Rc que-- es del orden del 81% de la que se obtiene a la edad de 31 días-- de curado con tratamiento térmico y carbonatación.

Por otra parte, y como se desprende de la observación de-- la tabla II de FORMACION DE COMPUESTOS, los productos que se --- detectan a estas edades (B) son exactamente las mismas que apa-- recen después de 31 días (A). O lo que es lo mismo, las fases-- presentes en el mortero de cemento aluminoso así tratado, están estabilizadas con unas resistencias mecánicas que suponen todo-- un logro técnico, incluso a edades muy tempranas, así como un-- considerable ahorro de tiempo, energía y, en definitiva, dinero.

La hidratación durante 24 horas a 60°C y posterior carbonatación a la misma temperatura por espacio de 24 horas, permite-- obtener una $\overline{Rc} = 738 \text{ Kp/cm}^2$, que supone el 79'4% de la que esta-- mos utilizando como referencia en esta discusión, a la edad de-- 31 días, (929 Kp/cm^2). Este hecho, plenamente de acuerdo con los datos obtenidos por análisis IR y DRX de las probetas, da idea-- de una Rc ligeramente inferior a la ya mencionada anteriormente para las probetas hidratadas durante 6 horas. Como puede verse-- en los espectros IR de las dos muestras; las probetas hidrata-- das durante 24 horas presentan una cantidad relativa considera-- blemente superior de C_3AH_6 residual, sin carbonatar, tras haber añadido a éstas CO_2 durante 24 horas. En las probetas hidrata-- das 6 horas a 60°C y carbonatadas durante 18 horas, la fase cú--

bica C_3AH_6 está más transformada en las fases carbonatadas estables, hecho que, como decíamos antes, se pone de manifiesto en las resistencias mecánicas.

La carbonatación durante 3 días a $60^{\circ}C$ de probetas hidratadas 24 horas a la misma T^a , permite obtener una $\overline{Rc}=815 \text{ Kp/cm}^2$, o lo que es lo mismo, el 87'7% de la utilizada como referencia. La resistencia cuando se carbonata durante 5 días da un valor de $\overline{Rc}=816 \text{ Kp/cm}^2$, lo que supone el 87'8%.

En el caso de la utilización de la $T^a=80^{\circ}C$, a la que las probetas fueron hidratadas por espacio de 3 horas, con carbonatación posterior durante 21 horas a la misma T^a (hasta una edad total de 24 horas), y rotas a esta edad, el valor de la \overline{Rc} obtenida fue de 708 Kp/cm^2 (76'2%); valor que aumenta a 913 Kp/cm^2 cuando la carbonatación se realiza durante 3 días (98'29%).

Durante un periodo de hidratación de 24 horas a $80^{\circ}C$, se obtiene después de carbonatar durante 24 horas a esa misma T^a , una $\overline{Rc}=725 \text{ Kp/cm}^2$, es decir, el 78'3; valor que pasa a 880 Kp/cm^2 después de carbonatar 3 días (94'7%), y llega hasta 932 Kp/cm^2 a los 5 días de carbonatación: 100'32 %.

Resistencias mecánicas en probetas con $CaCO_3$

En los estudios realizados sobre probetas conteniendo $CaCO_3$ añadido sobre el cemento anhidro, se obtienen valores de las resistencias mecánicas comparativamente superiores a los casos con tipos similares de curado en los que las probetas no contenían carbonato.

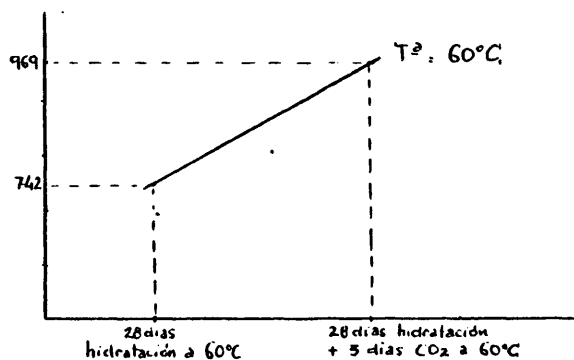
Y así, mientras que:

T^a	\overline{Rc} sin $CaCO_3$	\overline{Rc} con $CaCO_3$
$60^{\circ}C$ 28 días		
Hidratación	698 Kp/cm^2	742 Kp/cm^2
$60^{\circ}C$ 28 días +		
3 días CO_2 ($60^{\circ}C$)	929 "	969 "

El aumento de resistencias mecánicas por efecto del $CaCO_3$ se interpreta como debido a los compuestos que aparecen en las-

probetas, y que han sido detectados en el presente trabajo ---- mediante IR y DRX. Tales compuestos son: tal y como se indica-- en la tabla II_b de FORMACION DE COMPUESTOS; aragonito, alúmina y-bayerita.

Igual que ocurría en el caso de las probetas sin CaCO_3 , el efecto del CO_2 añadido sobre las probetas hidratadas produce un aumento de las resistencias mecánicas de éstas.



En este caso, se produce un incremento:

$R_c = (969 - 742) \text{ Kp/cm}^2 = 227 \text{ Kp/cm}^2$, o lo que es lo mismo, un aumento del 130'52% con respecto al valor de $\overline{R_c}$ obtenido a los -- 28 días sin carbonatar.

Es de destacar que los valores óptimos de las resistencias mecánicas son los correspondientes a aquellos curados en los -- que la edad de hidratación es mínima. A continuación se hace un esquema de las resistencias obtenidas a compresión en los curados del tipo δB , así como los % que tales resistencias suponen-- con respecto al valor de 969 Kp/cm^2 , valor correspondiente a una hidratación de 28 días sin CO_2

Tipo de curado	\overline{Rc} (Kp/cm ²)	% respecto: 969Kp/cm ²
60°C (6 h.)+CO ₂ (18h.) 60°C	640 Kp/cm ²	66%
+CO ₂ (3 d.) 60°C	854 "	88%
+CO ₂ (5 d.) 60°C	793 "	82%
60°C (24h.)+CO ₂ (1 d.) 60°C	767 "	79%
+CO ₂ (3 d.) 60°C	821 "	84'7%
+CO ₂ (5 d.) 60°C	892 "	92%
80°C (3 h.)+CO ₂ (21h.) 80°C	801 "	82'66%
+CO ₂ (3 d.) 80°C	898 "	92'67%
+CO ₂ (5 d.) 80°C	956 "	98'65%
80°C (24h.)+CO ₂ (1 d.) 20°C	509 "	52%
+CO ₂ (3 d.) 80°C (2 d. 80°C)	752 "	77'6%
+CO ₂ (5 d.) 80°C (4 d. 80°C)	804 "	83%
80°C (24h.)+CO ₂ (2 d.) 80°C	1015 "	104'7%
+CO ₂ (3 d.) 80°C	1022 "	105'46%
+CO ₂ (5 d.) 80°C	1043 "	107'63%

Todos ellos pueden considerarse los valores óptimos obtenidos en el presente trabajo.

VI.3. Corrosión de las armaduras.

Incidencia de la caída ohmica sobre las medidas electroquímicas.

Las discrepancias observadas entre la perdida de peso gra-

vimétricas y electroquímicas, pone de manifiesto por un lado la elevada resistividad eléctrica que presenta el mortero de cemento aluminoso, lo que es una cierta garantía de que los procesos electroquímicos de corrosión no tendrán facilidad para progresar, y por otro, la imprescindible necesidad de utilizar potenciostatos con eliminación instrumental de la caída ohmica.

A pesar de estas limitaciones, las medidas electroquímicas efectuadas han permitido obtener una información mucho más completa de la aportada por las simples pérdidas de peso gravimétricas, que sólo dan una información global del proceso. Esta información obtenida, y de la que en el presente trabajo sólo se ha representado la que ofrecía suficiente fiabilidad, es la base para posteriores investigaciones.

Efecto de la temperatura y de la carbonatación.

El aumento de la temperatura de curado de 20°C a 60°C, no supone de una forma general un aumento notable en las corrosiones observadas. Sin embargo el paso de 60°C a 80°C, sí que implica una acentuación notable del ataque.

La carbonatación, como era de esperar, ejerce un efecto negativo en el caso del acero sin protección y claramente positivo en el acero galvanizado.

Influencia del superplastificante.

La adición al mortero de superfluidificante provoca una disminución de la corrosión, tanto en acero negro, a todas las temperaturas, como en galvanizado, a 60° y 80°C.

Es de destacar la baja pérdida de peso que se detecta en el caso de (80°C + CO₂) + superf en acero galvanizado, comparado con el (80° + CO₂) galvanizado y (80° + superf_l) galvanizado, debido a que se suman los dos efectos de carbonatación y adición de superf, ambos reductores de la corrosión, en el caso del galvanizado.

Es de destacar el efecto que el fluidificante produce en el caso de acero negro curado a 20°C. Tal adición provoca un---

$\Delta p = 0'15$ mgr. Dato este sorprendente, ya que en el caso del cuadrado a 20°C sin tal aditivo, la Δp para el acero negro es $=2'47$.

Efecto del fluidificante + CO_2 .

En el caso del acero galvanizado, ambos efectos disminuyen la corrosión, pudiendo ser este el caso idóneo para este tipo de acero, incluso a los 80°C .

Efecto del $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ como inhibidor de la corrosión.

El nitrito cálcico como inhibidor de la corrosión es utilizado por primera vez en este trabajo sobre este tipo de cemento.

Los resultados obtenidos no han sido los deseados en un principio, debido a la gran intensidad de corrosión inicial del acero, con un gran consumo de hierro; si bien, tras los primeros días de ataque, los aceros se pasivan y estabilizan. Como es sabido (98) el NO_2^- actúa dando lugar a una capa sobre el acero adherente y compacta con consumo de hierro. La cantidad "crítica" de nitrito a utilizar en este tipo de hormigón, no está aún determinada, si bien es de prever que la cantidad del 3%, utilizada en el presente trabajo, debe reducirse.

Actualmente, se están realizando pruebas con un porcentaje inferior, dirigidas a demostrar tal efecto. Su publicación no se incluye en este trabajo, pero serán motivo de sucesivas investigaciones.

VII. CONCLUSIONES.

1. El empleo de temperaturas superiores a los 30°C durante la hidratación del cemento aluminoso, se considera beneficioso por cuanto promueve la aparición del hidrato cúbico C_3AH_6 , termodinámicamente estable, evitando de esta manera la conversión:

$CAH_{10} \longrightarrow C_3AH_6$

por efecto de la temperatura.

2. La adición de CO_2 , a una temperatura de 20°C, sobre las probetas hidratadas con tratamiento térmico previo, provoca un aumento considerable de sus resistencias mecánicas por formarse, a partir de la fase cúbica, fases carbonatadas termodinámicamente estables: carbonato cálcico en su forma de aragonito y alúmina, detectándose además hidróxido de aluminio (gibbsita).

3. La carbonatación por adición de CO_2 a temperaturas superiores a 20°C, hasta 80°C, da lugar a resistencias mecánicas aún superiores a las obtenidas por adición de CO_2 a 20°C; y, en cualquier caso, muy superiores a las de las probetas sin carbonatar.

4. La adición de caliza al cemento anhidro, antes de amasar, produce una carbonatación que aumenta las resistencias mecánicas, con respecto a las probetas sin carbonato, curadas en las mismas condiciones.

5. Las edades de tratamiento óptimas son aquellas en las que los tiempos de hidratación son los mínimos necesarios para la obtención de la fase cúbica, esto es: 3 horas a 80°C y 6 horas a 60°C. La carbonatación posterior hasta una edad total de 24 horas (desde el momento en que terminó el amasado) permite la obtención de resistencias mecánicas del orden del 80% de las obtenidas tras 28 días de hidratación a la misma temperatura. Cuando la adición de CO_2 se prolonga hasta 3 y 5 días, las re--

sistencias mecánicas experimentan a su vez aumentos, si bien inferiores al del primer día.

Ello nos induce a pensar en un "estado semiplástico" durante el cual, las transformaciones químicas ocurren con mayor facilidad que cuando la probeta tiene una estructura rígida.

6. Se demuestra la necesidad de una elección de compromiso entre los valores de las resistencias mecánicas obtenidos y el tiempo empleado en la carbonatación por adición de CO_2 , ya que la resistencia aumenta con el tiempo de tratamiento.

7. Es de destacar que las breves edades relativas de curado suponen un ahorro de tiempo y energía, y, por tanto, una apreciable economía del proceso.

8. Las fases carbonatadas del cemento aluminoso resisten aceptablemente al agua de mar y a las disoluciones de CaSO_4 saturadas. Aunque las resistencias mecánicas son inferiores a las del cemento curado a 20°C (con formación de CAH_{10}), resultan ^{superiores} a las de la fase cúbica C_3AH_6 (curadas a 80°C). Se hace notar que lo mismo ocurre frente a las disoluciones de Na_2SO_4 , sustancia normalmente prohibida por su agresividad para con el cemento aluminoso. Al final del tiempo estudiado, 8 meses, las probetas curadas a 20°C fueron las más deterioradas frente a la acción del ion Na^+ , comparadas con las de la fase cúbica y cúbica carbonatada.

9. La intensidad de la corrosión tiene un valor moderado -- hasta una temperatura de curado de 60°C .

En el caso del acero galvanizado, la adición de CO_2 provoca una disminución en la I_{corr} .

En el caso del acero negro, el CO_2 , provoca un aumento de la I_{corr} ; si bien su comportamiento es mejor que la del acero galvanizado.

10. El nitrito cálcico en un 3% como inhibidor de la corrosión en el caso ($60^{\circ}\text{C} + \text{CO}_2$), a pesar de haber pasivado el acero, no ha dado los resultados que eran de esperar. De ello se deduce que tal aditivo ha sido utilizado en una proporción elevada con el consiguiente consumo inicial de Fe.

RECOMENDACIONES FINALES

El problema del cemento aluminoso tiene solución práctica y tecnológica con los tratamientos técnicos y de carbonatación que se han experimentado, desarrollado y demostrado en el presente trabajo; si bien habría que ensayar en el futuro con piezas de mayor tamaño y desarrollar los costes económicos que supone el proceso.

I .BIBLIOGRAFIA.

- 1.- VAZQUEZ,T;TRIVIÑO,F. y RUIZ DE GAUNA,A. "Estudio de las transformaciones del cemento aluminoso hidratado. Influencia del anhidrido carbónico, temperatura, humedad y adición de caliza en polvo". Monografía del IETCC n.334;Julio 1976. Madrid
- 2.- ROBSON, T.D. "Los cementos aluminosos y sus hormigones".Edit. Cárcamo Hnos. Madrid, 1965, pág.13.
- 3.- EBELMAN, H. Ann. Chim.(phys.) 1858,22,13,227.
- 4.- SAINT-CLAIRE,D. Ann.Phys.Chim. 1856,46 (3), 196.
- 5.- WINKLER,J. Prakt. Chem. 1856,67,545-
- 6.- MICHAELIS,J. Hydraul. Mörtel, Leipzig,1869,35
- 7.- SCHOTT,O. Doctor.Tesis. Heidelberg,1906. Rev.Metal.1908,5(II)63.
- 8.- LE ROTH. German Pat. 19800 (1882).
- 9.- SNELUS,G.J.;GIBB,T.;SWANN,J.C. y SMITH,H. British Pat. 10312(1888)
- 10.- BIED,J. Recherches Industrielles sur le chaux, ciments et mortiers, Dunod, París.1926.pág.224.
- 11.- LEA,F.M. "The chemistry of cement and concrete". Third Edit.Edward Arnold, Lim. London.
- 12.- FERET,R. Ann.Ponts Chauss.,1922,(4),2,5.
- 13.- TOUCHE,M. Le ciment,1926,31 (7),240.
- 14.- GEORGE,C.M. "Emploi du beton de ciment alumineux dans la construction". Revue des Mat. de Const.,701,Abril 1976,pág. 201.
- 15.- SPACKMAN,H.S. Proc. Amer. Soc. Test. Mat. 1910,10,35.
- 16.- Spackman,H.S.British pat. 10110;18345 (1908).
- 17.- BATES,P.H. J.Amer.Ceram.Soc. 1918,1,679.
- 18.- SHEPERD,E.S;RANKIN,G.A.;Wright,F.E. Amer.J.Sc.1909,28,(4),293.
- 19.- Ministere de la Construction,France.Circulaire n.70-31,5 Mars,1970
- 20.- NAUMANN,J. et BAUMEL,H. "Rupture par absorption d'hydrogene d'armatures precontraites de beton de ciment alumineux".Archiv fur das Eisenhnuttenweser,1961,2,pág.89-94.
- 21.- RHEM,d. "Dommages observés sur des structures de beton precontrait préparé avec du ciment alumineux fondu".Betonstein-Zeitung,1963,12 pág. 651-661.
- 22.- KAECHER,H. "Investigaciones electroquímicas sobre la corrosión del hierro en soluciones que contienen sulfuros"
Werk. Korr., 1970, 21, N°3, pp. 185.
- 23.- NEVILLE,A. "High-Alumina Cement: A current Review". Il Cemento,3, 1978,pág. 300.

- 24.- Report of a Committee on the use of High Alumina Cement in Structural Engineering. Institute of Structural Engineers, August, 1964.
- 25.- British Code of Practice CP-116, Section 7, pp. 125-135.
- 26.- Department of the Environment, Building and Building, Second Amendment to the Building Regulations.- Proposed BRA/938/3, 9th August, 1974, Statutory Instrument N^o 1944, made 22nd November 1974, laid before Parliament 9th December 1974, put into operation 31st January 1975, pp. 44.
- 27.- Comité Européen du Béton, International Recommendations for the Design and Construction of Concrete Structures ,80, June 1970.
- 28.- EH- 80 : Instrucción para el proyecto y ejecución en obras de hormigón armado. M.O.P.U., 1980. Comisión Permanente del Hormigón.
- 29.- EP-77 : Instrucción para el proyecto y ejecución en obras de hormigón pretensado.M.O.P., 1977, Comisión Permanente del Hormigón.
- 30.- TAVASCI, B. "Symposium Chem. Cements" , 422, Stockholm, 1938.
- 31.- SUNDIUS, N. "Symposium Chem, Cements", 395, Stockholm, 1938.
- 32.- PARKER, T.W."Symposium Chem. Cements", 485, London, 1952.
- 33.- SCIPPA, G.; TURRIZIANI, R. La Ric. Scient., 27 (12), 3654, 1957.
- 34.- L'HOPITALHIER, P. "Symposium Chem. Cements", 1007, Washington, 1960.
- 35.- LONGUET, P. "Symposium Chem. Cements", 131, Washington, 1960.
- 36.- WELLS, L.S.; CARLSON, E.T. Journal of Research of the NBS, Vol.57, N^o6, pp. 335, Dec. 1956.
- 37.- SCHENEIDER, W.G.; THORVALDSON, T. Canadian Jour. Res., 19.B, 123, 1941.
- 38.- MAJUMDAR, A. Trans. Brit. Ceram. Soc., 63, (7), 347, 1964.
- 39.- MIDGLEY, H G. Trans. Brit. Ceram. Soc., 161, 1966.
- 40.- ITO, S.; IKAI, K.; SUZUKI, K.; INAGAKI, M. "Metastable Orthorhombic $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ", Journal of the American Ceramic Society, Jan-Feb. 1975.
- 41.- NURSE, R.W.; WELCH, J.H. Forth International Symposium on the Chem. Cements, Washington, 1960.
- 42.- ROY, D M.; ROY, R. Symposium Chem. Cements, Vol.1, 307-314, Washington , 1960.
- 43.- NURSE, R.W.; WELCH, J.H.; MAJUMDAR, A.J. "The 12 $\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ phase in the $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ system". Trans. Brit. Ceram. Soc., 64, N^o6,

- 44.- JEEVARATNAM, J.; GLASSER, F.P.; DENT GLASSER, L.S. "Anion Substitution and Structure of $12 \text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ", J. Am. Ceram. Soc., 47, N^o2, 105-106, 1964.
- 45.- BUTTLER, F.G.; TAYLOR, H.F.W. "Action of water and lime solutions on anhydrous calcium aluminates at 5°C", J. Appl. Chem., 9, 616, 1959.
- 46.- BUTTLER, F.G. Thesis Univer. of Aberdeen, 1958.
- 47.- SILIKOUSKI, J.; SAWKOW, J. "Influence of the CA/CA₂ ratio on the properties of aluminous cements and refractory concrete containing corundum", Silikattechnik, 29 (6), 165-68, 1978.
- 48.- SORRENTINO, F.P. "Studies in the System $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}-\text{O}_2$ ", Ph. D. Thesis, University of Aberdeen, 1973.
- 49.- GEORGE, C.M. "Ciments Alumineux. Une synthèse des récentes publications (1974-1979)", VII International Symposium on the Chem. Cements, Paris, 1980.
- 50.- BOIKOVA, A.I.; EKIMOV, L.V.; GRISHCHENKO, L.V. "Distribution of trivalent iron in the Structure of calcium alumino-ferrite". Tsement, N^o6, pp. 6-8, 1978.
- 51.- SORRENTINO, F.P.; GLASSER, F.P. "Phase relations in the system $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ". Trans. Jour. Brit. Ceram. Soc., N^o5, pp. 95-103, 1976.
- 52.- DYCKERHOFF, W. "Petrography of the high-alumina cements melts", Zement, 13, 386-388; 399-402, 1924.
- 53.- MIDGLEY, H.G. "The composition and possible structure of the quaternary phase in high-alumina cement and its relation to other phases in the system $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ", Trans of the Brit. Ceram. Soc., Jan., 1968, 1-13.
- 54.- GLASSER, F.P.; MARR, J. "Quaternary phase in the system $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ". Trans. Jour. Brit. Ceram. Soc., 74, 113, 1975.
- 55.- PETZOLD, A.; RIEDEL, K. "Action des conditions de cuisson fortement réductrices sur le ciment alumineux fondu", Baustoff, series A, 19, 1, 12-14, 1975.
- 56.- MIDGLEY, H.G. "The composition of pleochroite in high-alumina cement clinker". Cement and Concrete Research, N^o9, 623-630, 1979.
- 57.- STEINOUR, H. "Portland Cement Association", Bulletin, 34, 1951.
- 58.- ASSARSON, . Sveriges Geol. Undersökn, 30, Ser. C, N^o399, 5, 1951.

- 59.- BROCARD, J., Ann. Inst. Tech. Bâtiment et Trav. Publi.; New Series, N°12, Feb. 1948.
- 60.- D'ANS, EICK, H. , Zement, Kalk, Gips, 6, 197, 1953.
- 61.- WELLS, S.; CARLSON, E.T. " Journal of Research of the NBS", 53, 335, 1956.
- 62.- TALABER, J. "High-alumina cements", Symposium Chem. Cements, Moscow, 1974.
- 63.- BARRET, P.; MENETRIER, D. "Contribution to the study of the kinetic mechanism of aluminous cement setting. I.- Latent periods in the heterogeneous and homogeneous milieus and the absence of heterogeneous nucleation", Cement and Concrete Research, 4, 545-556, 1974.
- 64.- BARRET, P.; MENETRIER, D. "Contribution to the study of the kinetic mechanism of aluminous cement setting. II.- Release of the factor responsible for breaking the latent period by the dissolution of a fraction of the initial cement", Cement and Concrete Research, 4, 723-733, 1974.
- 65.- COSTA, U.; MASSAZA, F.; TESTOLIN, M. "Comparaison entre le procédé d'hydratation du $C_{12}A_7$ et du $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ ", Ind. Chim. Belg., 39, N°6, 579-586, 1974 .
- 66.- MAJUMDAR, A.J.; CHATTERJI, A.J. "Indian Concrete Journal", 40, 153, 1966.
- 67.- RAMACHANDRAN, U.S.; BEAUDOIN, J.J. "Significance of water/solid ratio and temperature on the physico-mechanical characteristics of hydrating $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ ", J. Mats. Sci., 11, 1893-1910, 1976.
- 68.- MIDGLEY, H.G.; BHASKARA, P. "Formation of stratlingite, $2CaO \cdot SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$, in relation to the hydration of high-alumina cement", Cement and Concrete Research, 8, 169-172, 1978.
- 70.- STIGLITZ, P. "Utilisation du ciment alumineux dans la construction. Le problème des alterations résolu". Silicates Industriels, 93-99, Avril 1972.
- 71.- MIDGLEY, H.G. "The use of thermal analysis methods in assessing the quality of high-alumina cement concrete", J. Therm. Analy., 13, 515-524, 1978.

- 72.- BARNES, P.A.; BAXTER, J.H. "A critical analysis of the application of derivative thermogravimetry to the determination of the degree of conversion of high alumina cement", *Thermochimica Acta*, 24, 427-431, 1978.
- 73.- EL JAZAIRI, B. "The semi-isothermal thermogravimetric technique and the determination of the degree of conversion of high-alumina cement concrete", *Thermochimica Acta*, 21, 381-389, 1977.
- 74.- TEYCHENNE, D.D. "Long-term research into the characteristics of high alumina cement concrete", *Magazine of concrete research* 27, N°21, 78-102, June 1975.
- 75.- COTTIN, B.; REIF, P. "Paramètres physiques régissant les propriétés mécaniques des pâtes pures de liants alumineux", *Revue des Mater. de Const.*, N°661, 293-305, 1970.
- 76.- LEHMANN, H.; LEERS, K.J. *Tonind-Ztg. Keram. Rdsh.*, 87, 29, 1963.
- 77.- NEVILLE, A.M. "A study of deterioration of structural concrete made with high-alumina cement". *Proc. Inst. Civ. Ingrs.*, 25, 287-324, Jul. 1963.
- 78.- MEHTA, P.K. "Retrogression in the hydraulic strength of calcium aluminate cement structure", *Mineral Processing*, 16-19, November 1963.
- 79.- LAFUMA, H. "Les aluminates de calcium dans le ciment alumineux et le ciment portland", Madrid, Mayo 1964.
- 80.- ALEGRE, R. "Etude des effects sur les ciments alumineux hydratés de la transformation de $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ dans l'action de la température". *Revue des Mat. de Const.*, N°630, 101-108, 1968.
- 81.- NEGRO, A.; CUSSINO, L.; BACCHIORINI, A. "Sull'idratazione de'll alluminato monocálcico in presenza di quarzo e di carbonato di calcio", *Il Cemento*. Marzo 1978.
- 82.- WEISS, BRANDJEAN, PAVIN. *Acta Crystallogr.*, 17, 1329.
- 83.- FIERENS, P.; VERHAEGEN, A.; VERHAEGEN, J.P. "Etude de la formation de l'hydrocarboaluminate de calcium". *Cement and Concrete Research*, 4, 695-707, 1974.
- 84.- B.O.E., N°22, 26 de Enero 1960, pp. 1039. "Fabricación de arena normalizada en el I.E.T. c.c.
- 85.- NORMA UNE N°7050.
- 86.- ANDRADE, C. "Trabajo de Licenciatura". Universidad Complutense de Madrid, Junio 1970.

- 87.- KOCH-STEINEGGER. Zement-Kalk-Gips, 13, N°7, pp. 317, 1960.
- 88.- BRANISKI, A. Zement-Kalk-Gips, N°4, pp. 164, 1965.
- 89.- TARTE, P. Spectrochimica Acta, 23-A, 2127-2143, 1967.
- 90.- VOLANT, J. "Etude par spectrometrie infra-rouge d'aluminates de calcium hydratés". Rev. des Mate. de Construc., N°632, Junio-Julio 1968.
- 91.- ROCHICCIOLI, C. Chimie Analytique, 1964, 46, pp. 452.
- 92.- BAUMEL, A. ; ENGEL, J. "Archiv. für Eisenhütt", 30, N°7, pp. 417, 1959.
- 93.- ANDRADE, C. "Comentarios sobre factores desencadenantes y acelerantes de la corrosión de armaduras". Rev. de Materiales de Cons., I.E.T.c.c., Oct.-Nov.-Dic. 1978.
- 94.- GOUDA, V.K.FONFORE, G.E. Jour: PCA, N°7. pp.24, 1965.
- 95.- CLIMENT, J. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 1979.
- 96.- RILEM (12- CRC Committee). Materiaux et Constr, 9, pp. 187, 1976.
- 97.- VENUAT, M. Mater. et Constr., 11, pp. 42, 1978.
- 98.- ANDRADE, C. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, Julio 1973.
- 99.- GONZALEZ, J.A.; ALGABA, S.; ANDRADE, C. "Corrosion of reinforcing bars in carbonated concrete", Brit. Corr. Journal, 15, 3, 1980.
- 100.-ANDRADE, C.; GONZALEZ, J.A. Cuaderno de investigación N°33 del I.E.T., Junio 1978.
- 101.-GONZALEZ, J.A.; ANDRADE, C. "Rev. Metal.", 15, N°2, pp.83, 1979.
- 102.-STERN, M.;GEARG, A.L."J. Elect. Soc.", 104, N°1, pp. 56, 1957.
- 103.-PRESCRIPCIONES TECNICAS PARA LA RECEPCION DE CEMENTOS- 1975, (RC- 75), M.O.P., Servicio de Publicaciones. Madrid.
- 104.-ANDRADE, C. Cuaderno de Investigación N°30, I.E.T.c.c., Sep. 1973.

IX.. ANEJOS

203

Anejo I. Norma española del cemento aluminoso en hormigón-armado, según E-H-80.

ANEJO 4

Normas para la utilización del cemento aluminoso

Preámbulo.

Para la correcta utilización del cemento Aluminoso en sus diversas aplicaciones se tendrán en cuenta las normas y recomendaciones para la colocación de morteros y hormigones de cemento Portland, con atención de especialidad que se refieren a los extremos de los cursos deberán seguirse las instrucciones específicas para dicho cemento que a continuación se señalan.

1. Materiales.

1.1. El cemento aluminoso deberá cumplir con las normas establecidas en tipo A 5.0 en el plano de prescripciones técnicas para morteros y recipientes de cemento.

1.2. El cemento aluminoso no deberá contener más de 0.1 por 100 de azúcar.

1.3. Prohibición total de utilizar áridos que contengan Alúmina libre como pueden ser las cenizas procedentes de hornos de fundición, cerámicas, vidrios y todo equivalente que no haya sido sometido a un tratamiento que los elimine.

1.4. Prohibición total de utilizar arenas que contengan fracciones impurificadas más de 0.5 milímetros.

1.5. Prohibición del uso de cualquier tipo de aditivo.

2. Equipos y útiles de trabajo.

2.1. Los equipos y útiles de trabajo estarán limpios y sin huellas de otros cementos, tal y como.

3. Dosificación.

3.1. Dosificar los morteros y hormigones con un mínimo de 120 kg/m³ de tal forma que la relación agua/cemento no sea mayor de 0.4.

3.2. El contenido mínimo de cemento será de 100 kg/m³ para asegurar la adecuada ductilidad y compactación en ausencia de fuste en la arena.

4. Puesta en obra del hormigón

4.1. Se utilizará el vibrado para la puesta en obra del hormigón.

4.2. Además de las prescripciones que sobre la temperatura de los áridos y del agua de amasado se citan para la colocación de hormigones de cemento Portland, deberá tomarse especial cuidado en evitar que la del hormigón de cemento aluminoso reciba preparaciones ácidas superiores a los 25° C. Los áridos y el agua, en tiempo caluroso, no estarán expuestos al sol.

4.3. En el hormigonado en tiempo frío las precauciones a tomar serán:

a) Asegurar que la temperatura del hormigón recién elaborado sea suficiente para que pueda ponerse a por encima de los 5° C hasta que se haya iniciado el fraguado y con él las reacciones exotérmicas de hidratación del cemento.

b) No deberán utilizarse ni los congelados ni con hielo.

c) Deberá controlarse rigurosamente la humedad de los áridos.

4.4. El espesor máximo de las capas de hormigón, si no se adoptan precauciones especiales, será de 30 centímetros.

Después de las capas debe distanciarse entre sí veinticuatro horas, dejando sin atornillar la superficie superior para obtener una mejor adherencia.

5. Curado.

5.1. Debe efectuarse un curado inicial del hormigón mediante nebulización o riego con agua fría, en forma continua, una vez finalizado el fraguado, para evitar que la temperatura de la masa rebasase los 25° C. Posteriormente esta operación continuará a las veinticuatro horas de la puesta en obra del hormigón para piezas de pequeño esbozo, debiendo prolongarse hasta alcanzar las cuarenta y ocho horas en piezas de mayores dimensiones.

5.2. Es conveniente igual que para el cemento Portland, evitar la desecación prematura de los elementos constructivos en laboratorios, especialmente en ambientes húmedos y frescos. Una buena recomendación práctica es conservar la muestra y sin que lleguen a sobrepasar los 25/30° C, midiendo por necesidad registrar periódicamente durante los primeros días.

5.3. Se prohíbe totalmente el curado termal.

6. Cálculo y proyecto.

6.1. Como resistencia característica del hormigón se adoptará la citada a la edad de veinticuatro horas.

6.2. Se requerirá un mayor reforzamiento de las armaduras que el exigido para hormigones fabricados con cemento normal, ya que los hormigones de cemento aluminoso son menos trabajosos que los de cemento Portland y la baja reacción alcalina que hace a los hormigones de cemento aluminoso más propensos a la carbonatación.

Anejo II. Fabricación de la nueva arena para la fabricación de probetas de 1 x 1 x 6 cm.

La arena normalizada se utilizó solo para las probetas ---- de , 4 x 4 x 16 cm. y de 2 x 5'5 x 8 cm.

Para las probetas de 1 x 1 x 6 cm. y a causa de su pequeño tamaño, se fabricó una arena con el mismo módulo de finura-- que el de la arena anterior y con unos tamaños máximo y mínimo-- de 1'168 mm. y 0'09 mm.

Los tamices empleados para la fabricación de esta arena -- fueron de la serie Tyler para lo cual se realizó previamente un análisis granulométrico de la Arena Normalizada, obteniendo los resultados de la tabla 2

TABLA 2

Análisis granulométrico de la Arena Normalizada con tamices de la serie Tyler.

<u>Tamiz</u>	<u>% Retenido Parcial</u>	<u>% Retenido Acumulado</u>
76'00	0	0
38'00	0	0
19'00	0	0
9'50	0	0
4'76	0	0
2'362	0	0
1'168	18'44%	18'44%
0'589	42'39%	60'83%
0'295	15'04%	75'87%
0'147	14'07%	89'94%
Fondo > 0'09	10'045%	99'98%
	<u>Σ 99'98%</u>	

Módulo de finura:

$$Mf = \frac{1}{100} (18'44 + 60'83 + 75'87 + 89'94 + 99'98) = \frac{1}{100} .345'06$$

$$Mf = 3'4506$$

A continuación se procedió a introducir tales tamices en la curva granulométrica, para lo que hubo que determinar median

201

te ecuaciones matemáticas sus coordenadas:

Se fijó el origen de coordenadas en 2 mm.

$$\begin{aligned} d &= \log x && \text{Siendo } d \text{ la distancia de cual} \\ d &= k \log x + C && \text{quier punto (x) en el eje de} \\ &&& \text{abscisas al origen.} \end{aligned}$$

Dando valores a d

$$0 = k \log 2 + c \quad \text{para el origen } x=2 \quad d_0$$

$$1 = k \log 1 + c \quad \text{para} \quad x=1 \quad d_1$$

$$1 = k (\log 1 - \log 2) = -0'301030 K \quad \text{Suponiendo } c=1$$

$$k = \frac{-1}{0'301030} = -3'321928$$

Para hallar c

$$c = 3'321928 \cdot 0'301030 = 1$$

Para hallar d

$$d_{0'60} = ((-3'322) \cdot \log 0'60 + 1)$$

$$d_{0'60} = ((-3'322) (-0'2218) + 1) = 1'737 \cdot 32 = 55'6 \text{ mm.}$$

$$d_{0'18} = 3'47 \cdot 32 = 111 \text{ mm.}$$

$$d_{0'21} = 3'25 \cdot 32 = 104 \text{ mm.}$$

$$\text{Distancia 1-2 mm. Luz de maya} = 32 \text{ mm.} = d_1$$

Mediante estas ecuaciones fueron determinadas las coordenadas de los tamices de la serie Tyler:

1'168
0'589
0'295
0'147
0'09

en el eje de abscisas de la curva granulométrica.

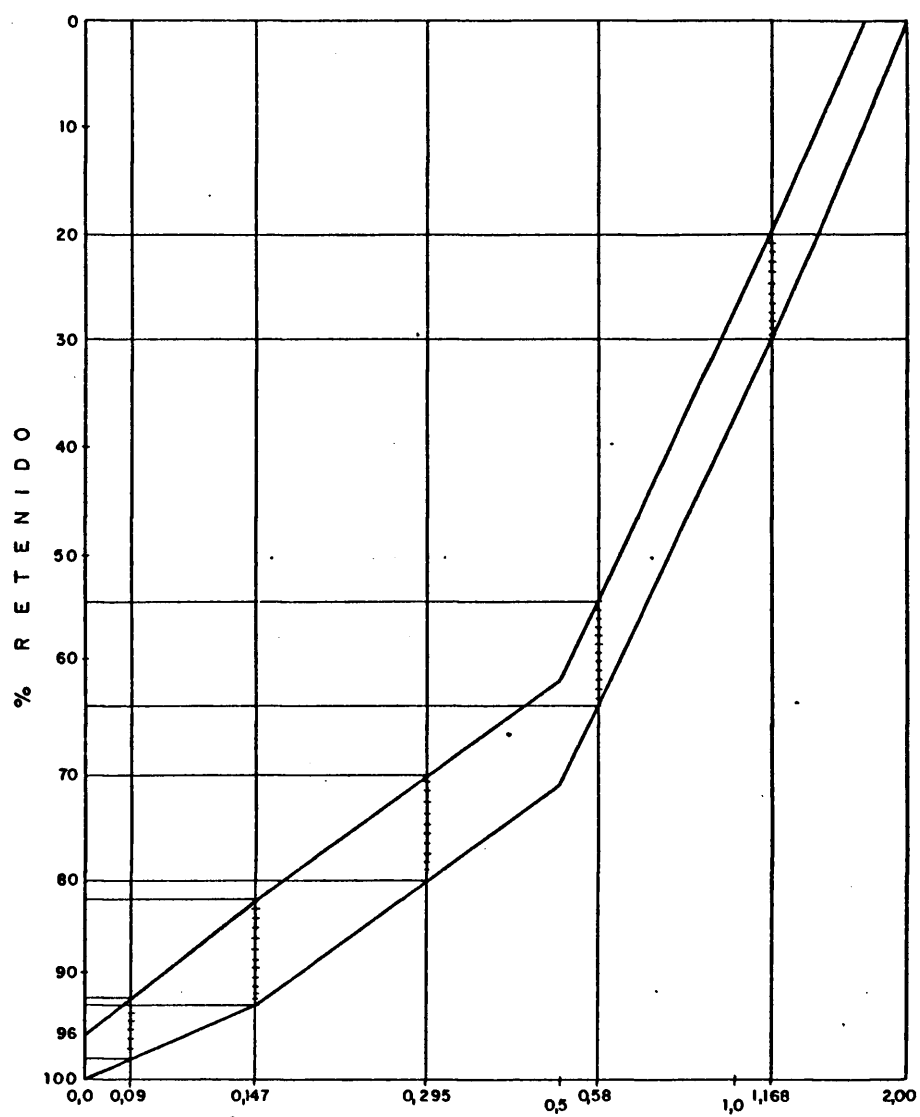


Figura 1.- Zona granulométrica de la arena fabricada con los tamices de la serie Tyler.

Coordenadas en la gráfica: Para los tamices citados, las--
coordenadas fueron:

$$\begin{aligned} d_{1'168} &= -(3'332 \lg 1'168) + 1 = 0'776 & \bar{d}_{1'168} \times 32 &= 24'83 \text{ mm.} \\ d_{0'589} &= -(3'332 \lg 0'589) + 1 = 1'7636 & d_{0'589} \times 32 &= 56'4 \text{ mm.} \\ d_{0'295} &= -(3'332 \lg 0'295) + 1 = 2'7612 & d_{0'295} \times 32 &= 88'35 \text{ mm.} \\ d_{0'147} &= -(3'332 \lg 0'147) + 1 = 3'7661 & d_{0'147} \times 32 &= 120'51 \text{ mm.} \\ d_{0'09} &= -(3'322 \lg 0'09) + 1 = 4'4738 & d_{0'09} \times 32 &= 143'16 \text{ mm.} \end{aligned}$$

En la tabla 3 se dan los límites de los porcentajes del re
tenido acumulado en cada tamiz, obtenidos de la curva granulomé-
trica, gráfica 1_A.

TABLA 3

Límites de los porcentajes retenidos acumulados de la
nueva arena con tamices de la serie Tyler.

<u>Tamiz</u>	<u>Límites</u>
1'168	20-30
0'589	55-65
0'295	71-81
0'147	82'5-92'5
0'09	93-98

El método de finura de la nueva arena fue:

$$Mf = \frac{1}{100} (20 + 62 + 78'26 + 86'8 + 98) = \frac{1}{100} 345'06$$

$$Mf = 3'4506$$

Valor que coincide con el módulo de finura de la arena nor-
malizada para la misma serie de tamices. De esta forma, ambas--
arenas pueden considerarse idénticas, con las mismas caracterís-
ticas físico-mecánicas, como se desprende de los valores repre-
sentados en la tabla 4, donde se representa la granulometría de
la nueva arena.

TABLA 4Granulometría de la nueva arena. Tamices de la serie Tyler

<u>Tamiz</u>	<u>% Acumulado</u>	<u>% Parcial</u>
1'168	20	20
0'589	62	42
0'295	78'26	16'2
0'147	86'80	8'5
0'09	98	11'2
	<hr/>	
	Σ 345'06	

Anejo III.- Identificación por análisis IR de las diferentes especies presentes en el cemento aluminoso hidratado y carbonatado.

- Fig. 2.- curva 1: cúbico, C_3AH_6 y curva 2: hexagonal, CAH_{10}
Fig. 3.- gibbsita
Fig. 4.- bohemita
Fig. 5.- zona de vibración de valencia OH^- en los espectros de gibbsita, brucita y bohemita.
Fig. 6.- calcita
Fig. 7.- aragonito
Fig. 8.- vaterita
Fig. 9.- dos formas de alúmina.

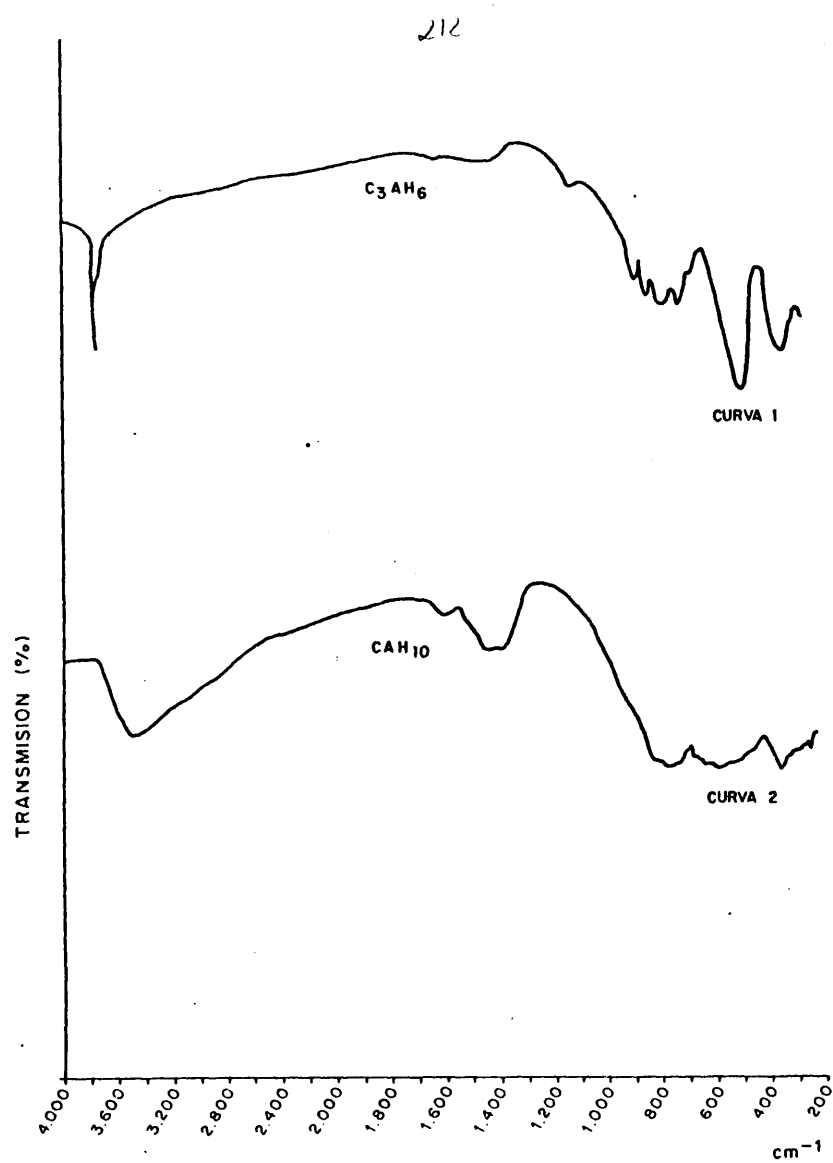


Fig. 2.- Espectros IR de los aluminatos cálcicos hidratados: cúbico, C_3AH_6 (Curva 1) y hexagonal, CAH_{10} (Curva 2).

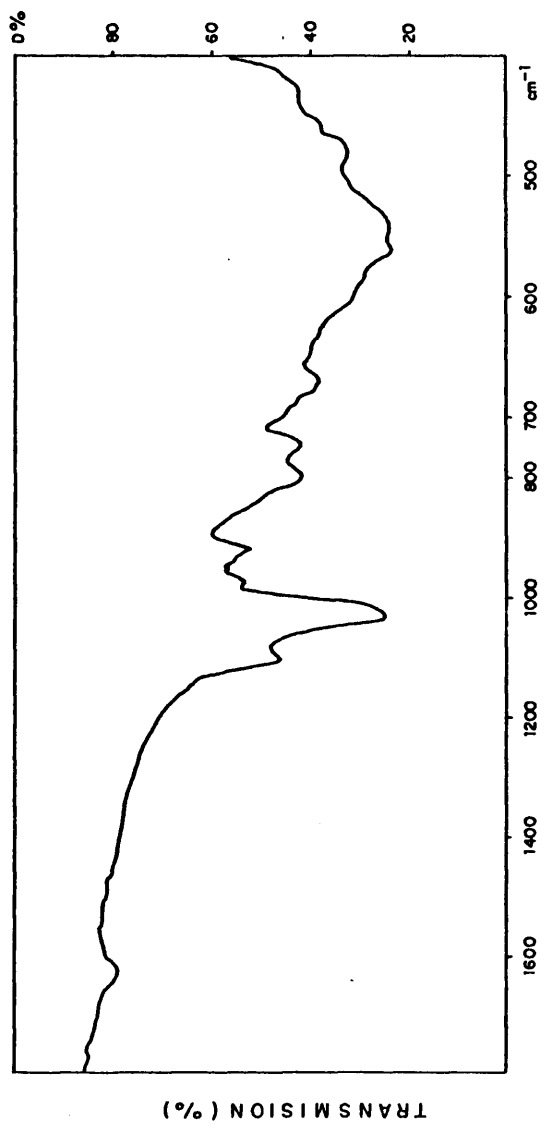


Fig. 3.- Espectro IR correspondiente a la gibbsita.

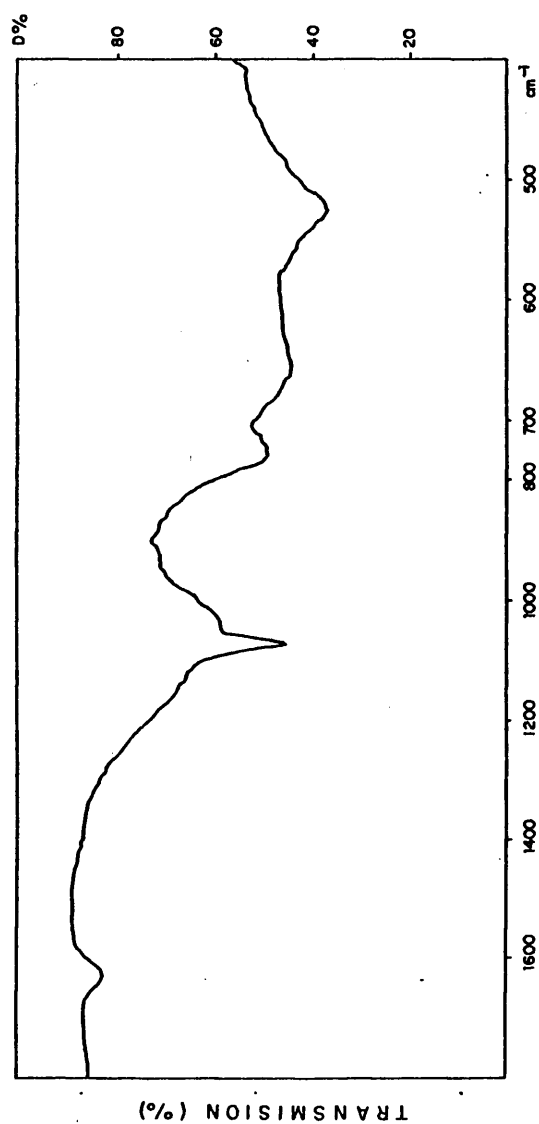


Fig. 4.- Espectro IR correspondiente a la Schmitz.

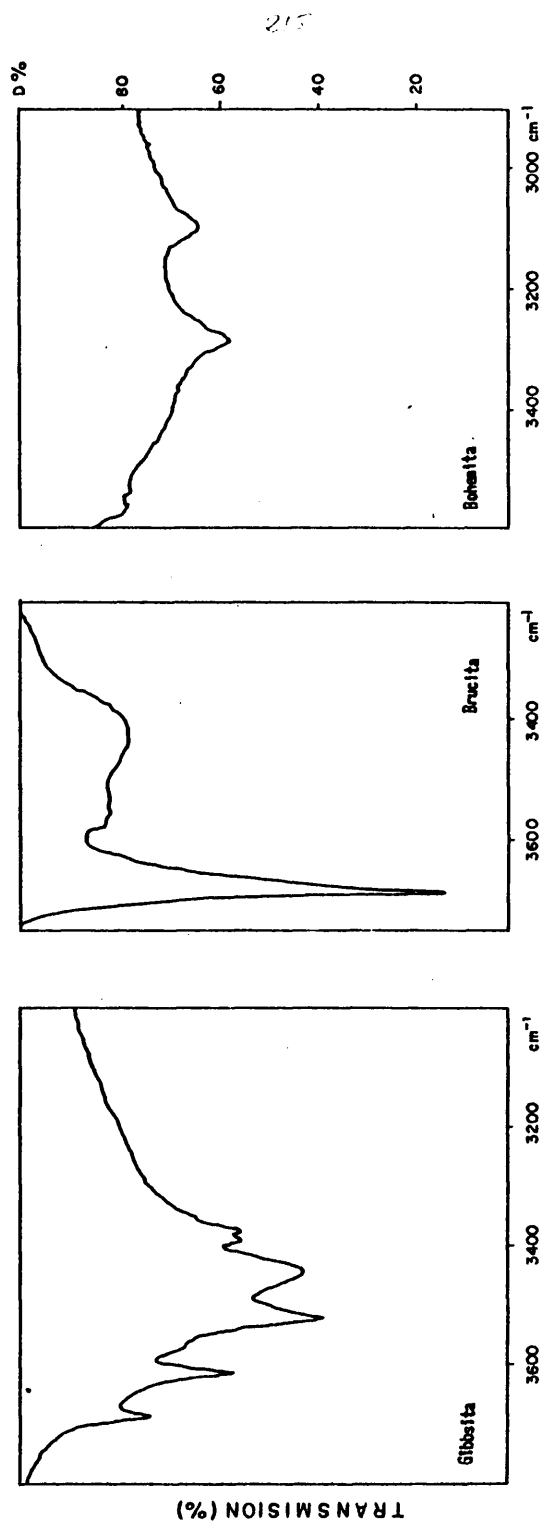


Fig. 5.- Zona de vibración de valencia OH en los espectros IR de:

- Gibbsite
- Brucite
- Bohemia

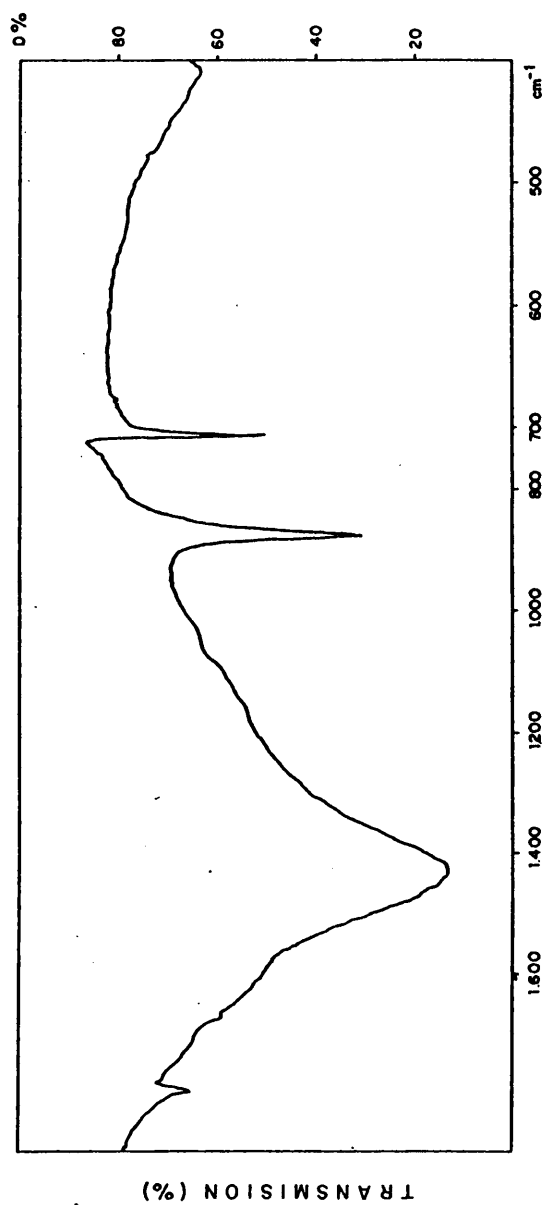


Fig. 6.- Espectro IR de la Calcita

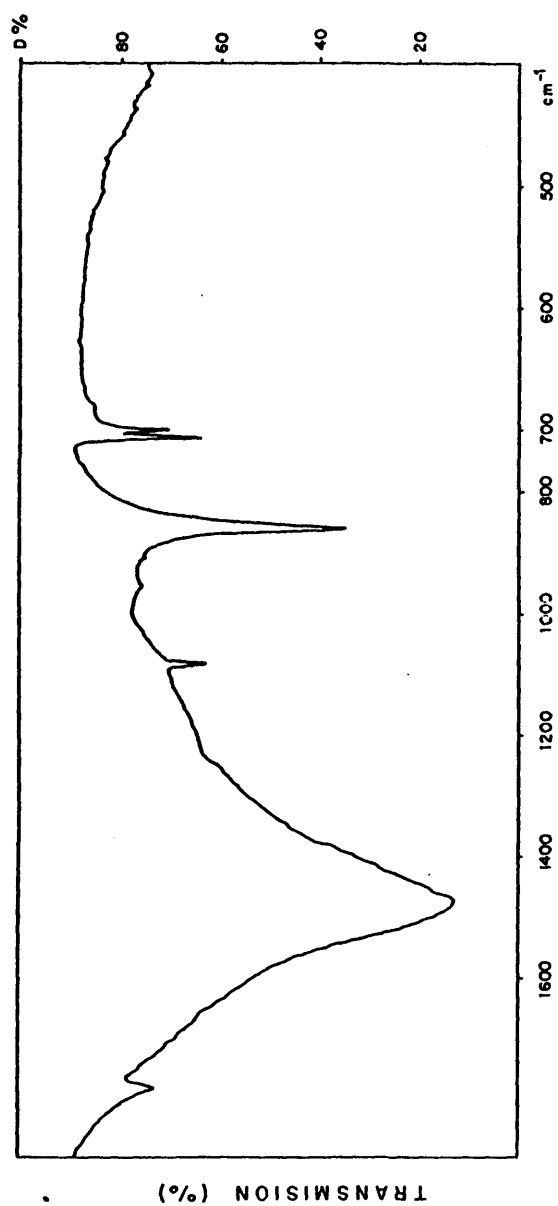


Fig. 7.- Espectro IR del Argonito.

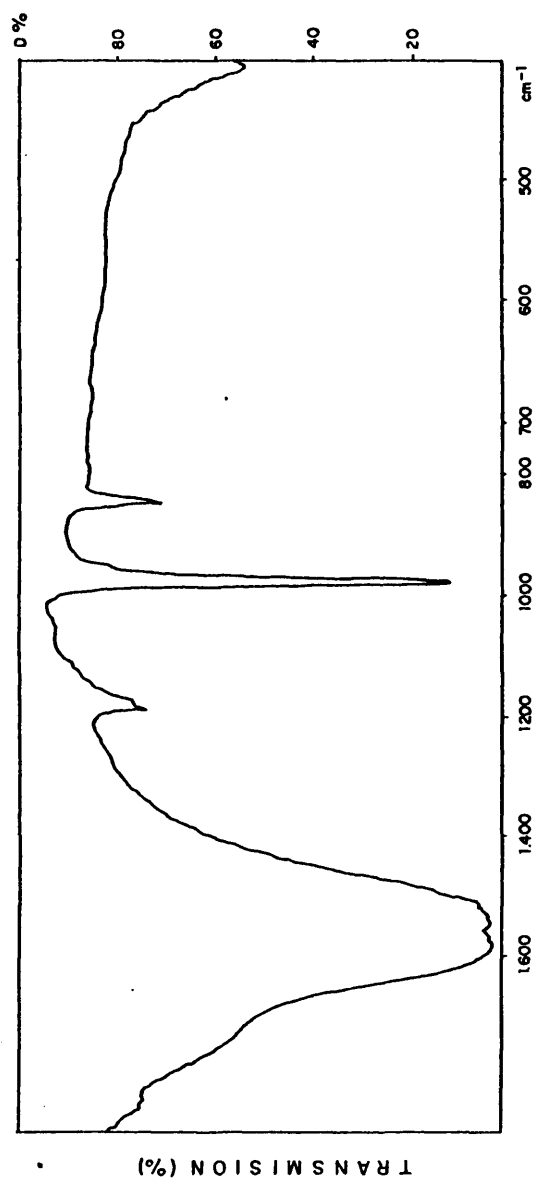


Fig. 8.- Espectro IR de la Valerita

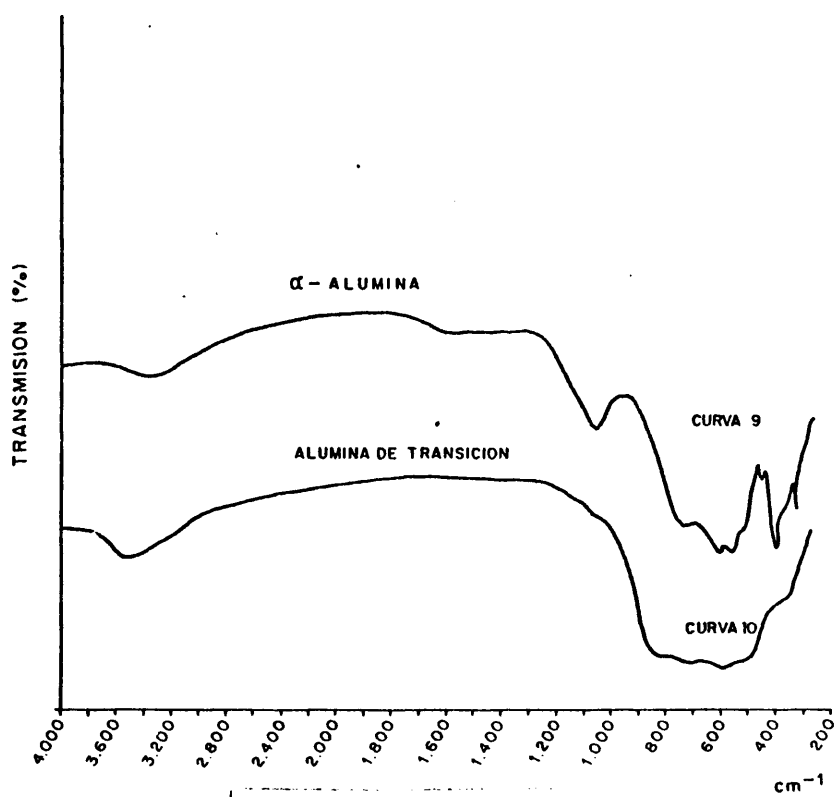


Fig. 9.- Espectros IR de dos formas de alúmina.

